

POLYCHROMOPHORE SYSTEME

Cycloadditionen an Biquadricyclanyliden – Valenzisomerisierungen
im 9-Methylen-exo-tricyclo [4.2.1.0^{2,5}] nona-3,7-dien-System

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Karl-Heinz Lehr
aus Todtnau

1980

POLYCHROMOPHORE SYSTEME

Cycloadditionen an Biquadricyclanyliden – Valenzisomerisierungen
im 9-Methylen-exo-tricyclo [4.2.1.0^{2,5}] nona-3,7-dien-System

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Karl-Heinz Lehr
aus Todtnau

1980

Dekan: Prof. Dr. G. Wegner
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. H. Prinzbach
Referent: Prof. Dr. H. Prinzbach
Korreferent: Doz. Dr. W. Eberbach

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

14. Februar 1980



Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse und die vielen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit, außerdem für deren großzügige Förderung.

Herrn Prof. Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy-AG, Basel) danke ich für zahlreiche NMR-Spektren und für seine stete Bereitschaft, mit Rat und Tat bei der Lösung spektroskopischer Probleme zu helfen.

Herr Dr. C.H. Krüger (MPI für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr) hat diese Arbeit in dankenswerter Weise mit der Durchführung der drei Röntgenstrukturanalysen sehr gefördert.

Herrn Prof. Dr. G. Kaupp und Mitarbeitern danke ich für kritische Diskussionen und wertvolle Hilfen und Ratschläge bei UV- und HPLC-Problemen.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dipl. Chem. G. Kratt für die Durchsicht des Manuskripts sowie allen Kollegen, die mir durch Diskussion und Anregungen bei der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

H.Prinzbach, K.-H.Lehr, H.Babsch und H.Fritz, Tetrahedron Lett. 1977, 4199.

1	Einleitung des Verfassers	1
2	Abkürzungen	2
3	Einleitung des Verfassers	3
4	Einleitung des Verfassers	4
5	Einleitung des Verfassers	5
6	Einleitung des Verfassers	6
7	Einleitung des Verfassers	7
8	Einleitung des Verfassers	8
9	Einleitung des Verfassers	9
10	Einleitung des Verfassers	10
11	Einleitung des Verfassers	11
12	Einleitung des Verfassers	12
13	Einleitung des Verfassers	13
14	Einleitung des Verfassers	14
15	Einleitung des Verfassers	15
16	Einleitung des Verfassers	16
17	Einleitung des Verfassers	17
18	Einleitung des Verfassers	18
19	Einleitung des Verfassers	19
20	Einleitung des Verfassers	20
21	Einleitung des Verfassers	21
22	Einleitung des Verfassers	22
23	Einleitung des Verfassers	23
24	Einleitung des Verfassers	24
25	Einleitung des Verfassers	25
26	Einleitung des Verfassers	26
27	Einleitung des Verfassers	27
28	Einleitung des Verfassers	28
29	Einleitung des Verfassers	29
30	Einleitung des Verfassers	30
31	Einleitung des Verfassers	31
32	Einleitung des Verfassers	32
33	Einleitung des Verfassers	33
34	Einleitung des Verfassers	34
35	Einleitung des Verfassers	35
36	Einleitung des Verfassers	36
37	Einleitung des Verfassers	37
38	Einleitung des Verfassers	38
39	Einleitung des Verfassers	39
40	Einleitung des Verfassers	40
41	Einleitung des Verfassers	41
42	Einleitung des Verfassers	42
43	Einleitung des Verfassers	43
44	Einleitung des Verfassers	44
45	Einleitung des Verfassers	45
46	Einleitung des Verfassers	46
47	Einleitung des Verfassers	47
48	Einleitung des Verfassers	48
49	Einleitung des Verfassers	49
50	Einleitung des Verfassers	50
51	Einleitung des Verfassers	51
52	Einleitung des Verfassers	52
53	Einleitung des Verfassers	53
54	Einleitung des Verfassers	54
55	Einleitung des Verfassers	55
56	Einleitung des Verfassers	56
57	Einleitung des Verfassers	57
58	Einleitung des Verfassers	58
59	Einleitung des Verfassers	59
60	Einleitung des Verfassers	60
61	Einleitung des Verfassers	61
62	Einleitung des Verfassers	62
63	Einleitung des Verfassers	63
64	Einleitung des Verfassers	64
65	Einleitung des Verfassers	65
66	Einleitung des Verfassers	66
67	Einleitung des Verfassers	67
68	Einleitung des Verfassers	68
69	Einleitung des Verfassers	69
70	Einleitung des Verfassers	70
71	Einleitung des Verfassers	71
72	Einleitung des Verfassers	72
73	Einleitung des Verfassers	73
74	Einleitung des Verfassers	74
75	Einleitung des Verfassers	75
76	Einleitung des Verfassers	76
77	Einleitung des Verfassers	77
78	Einleitung des Verfassers	78
79	Einleitung des Verfassers	79
80	Einleitung des Verfassers	80
81	Einleitung des Verfassers	81
82	Einleitung des Verfassers	82
83	Einleitung des Verfassers	83
84	Einleitung des Verfassers	84
85	Einleitung des Verfassers	85
86	Einleitung des Verfassers	86
87	Einleitung des Verfassers	87
88	Einleitung des Verfassers	88
89	Einleitung des Verfassers	89
90	Einleitung des Verfassers	90
91	Einleitung des Verfassers	91
92	Einleitung des Verfassers	92
93	Einleitung des Verfassers	93
94	Einleitung des Verfassers	94
95	Einleitung des Verfassers	95
96	Einleitung des Verfassers	96
97	Einleitung des Verfassers	97
98	Einleitung des Verfassers	98
99	Einleitung des Verfassers	99
100	Einleitung des Verfassers	100

MEINEN ELTERN

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Allgemeiner Teil	5
2.1 Olefin-Synthese nach BARTON aus polycyclischen Ketonen	5
2.1.1 Optimierung der Biquadricyclanyliden-Synthese	5
2.1.2 Darstellung von anti-9,9'-bicyclo[4.2.1]-nona-2,4,7-trienyliden) (<u>17</u>)	8
2.2 Cycloadditionen an Biquadricyclanyliden (<u>12</u>)	16
2.2.1 Addition von ADM an <u>12</u>	17
2.2.2 Addition von MSA an <u>12</u>	
2.2.3 Additionsversuch von Vinylencarbonat an <u>12</u>	29
2.2.4 Addition von Azodicarbonsäuredimethylester an <u>12</u>	31
2.2.4.1 Darstellung der Bisazoverbindung <u>59</u>	33
2.2.4.2 Thermolyse und Photolyse von <u>59</u>	35
2.2.5 Anmerkungen	37
2.3 Synthese von Vergleichsverbindungen	39
2.3.1 Epoxidierung von <u>16</u>	39
2.3.2 Hydrierung von <u>16</u>	44
2.3.3 Darstellung von <u>75</u> und <u>76</u>	45
2.3.4 Darstellung von <u>77</u>	48
2.4 Belichtung von 9-Methylen-exo-tricyclo-[4.2.1.0 ^{2,5}]nona-3,7-dien-Derivaten	50
2.4.1 Direkte Belichtung von <u>16</u>	51
2.4.1.1 Struktur von <u>84</u>	54
2.4.1.2 Epoxidierung von <u>84</u>	59
2.4.1.3 Nachweise und Strukturen von Zwischenprodukten	61
2.4.1.4 Zusammenfassung der direkten Photolyse von <u>16</u>	69

	Seite
2.4.2	Triplettsensibilisierte Belichtung von <u>16</u> 71
2.4.2.1	Struktur von <u>88</u> 74
2.4.2.2	Struktur von <u>90</u> 79
2.4.3	Belichtung von <u>68</u> 82
2.4.4	Direkte Belichtung von <u>38</u> 91
2.4.5	Direkte Belichtung von <u>37</u> , <u>77</u> , <u>88</u> und <u>75</u> 93
2.4.6	Direkte Belichtung von <u>74</u> 94
2.4.7	Zusammenfassung-Diskussion-Ausblick 96
2.5	Thermolyse von 9-Methylen-exo-tricyclo- [4.2.1.0 ^{2,5}]nona-3,7-dien-Derivaten 102
2.5.1	Thermolyse von <u>37</u> und Struktur von <u>40</u> 103
2.5.2	Thermolyse von <u>16</u> 110
2.5.3	Thermolyse von <u>68</u> und Epoxidierung von <u>85</u> 112
2.5.4	Thermolyse anderer 9-Methylen-tricyclo- [4.2.1.0 ^{2,5}]nona-3,7-dien- und -3-nonen- Derivate 113
2.5.5	Diskussion 115
2.6	Thermolyse von <u>86</u> 120
2.6.1	Struktur von <u>91</u> 120
2.6.2	Struktur von <u>163</u> 122
2.6.3	Anmerkungen 124
2.7	Versuche zum Aufbau höherer "Prismane" 127
2.7.1	Darstellung und Belichtung von <u>171</u> 127
2.7.2	Darstellung des ADM-Trisadduktes <u>178</u> 129
2.7.3	Versuch einer Heptaprisman-Synthese 132
3	Zusammenfassung 153
4	Experimenteller Teil 155
5	Literatur 225

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

ADM Acetylendicarbonsäure-dimethylester

MSA Maleinsäureanhydrid

E CO_2CH_3

Ms SO_2CH_3

Ts $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Weitere Abkürzungen erfolgen nach der "Anleitung zur Abfassung von Manuskripten für die CHEMISCHEN BERICHTE".

Für alle Modellbetrachtungen wurden "Framework-Modelle" benutzt.

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Moleküle mit zwei oder mehreren chromophoren Untereinheiten sind für den Theoretiker und den Praktiker in der Chemie gleichermaßen reizvoll. Der eine hat sich in den letzten Jahren um die Frage der gegenseitigen Wechselwirkung, deren Geometriebeziehungsweise Energie-Abhängigkeit und deren Konsequenzen für physikalische Eigenschaften wie Absorption, MO-Energien und Elektronendichteverteilung bemüht; der andere versuchte, aus dem Vorhandensein mehrerer reaktiver, anregbarer Gruppen durch gezielte selektive Bindungsbildung beziehungsweise Bindungsspaltung - häufig unter Umgehung thermodynamischer Gegebenheiten - Kapital zu schlagen. Im Wechselspiel zwischen Theorie und Praxis hat die Photochemie in den vergangenen zwei Jahrzehnten eine beachtenswerte Renaissance erlebt. Eine Fülle bislang nicht erkannter und nicht benutzter Reaktionstypen wurde neu erarbeitet beziehungsweise optimiert; eine Vielfalt von neuartigen Molekülstrukturen, carbocyclischer und heterocyclischer Art, sehr große und sehr kleine, konnte im Gefolge hergestellt werden. Dabei sind die durch die Laser-Technik eröffneten Möglichkeiten einer sehr gezielten Energiezufuhr sicherlich noch nicht in adäquatem Ausmaß realisiert. Hier zeichnen sich allerdings apparative Verbesserungen ab, die gerade dem Organiker zugute kommen sollten.

Zweifellos war gerade im Bereich der Organischen Chemie mit der Formulierung der sogenannten Orbital-Symmetrie-Regeln (1), trotz aller gerade bei Lichtreaktionen berechtigten Einwände, eine weltweite Aktivität stimuliert worden. Der Strom an einschlägigen Lehrbüchern, Übersichtsartikeln und Originalarbeiten scheint eher noch anzuschwellen.

Die Besonderheit der in dieser Arbeit zur Diskussion stehenden Molekülfamilien liegt darin, daß diese Moleküle mehr als eine chromophore Gruppe aufweisen, wobei diese Gruppen formal isoliert und nicht konjugiert sind. Es wird weiter unten verdeutlicht werden, wie sehr dieser Begriff der "Isolierung" in den letzten Jahren als Folge vertiefter Einsicht in die Bindungsverhältnisse organischer Moleküle modifiziert werden mußte.

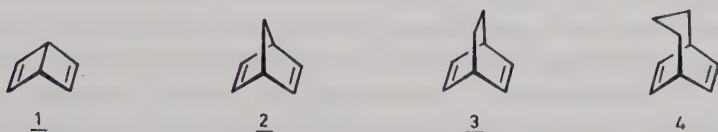
Generell sind diese nicht-konjugierten Chromophore entweder durch konformativ bewegliche, acyclische Strukturelemente verknüpft oder durch den Einbau in starre, nicht-bewegliche Gerüste in exakt definierten Abstands- und Winkel-Verhältnissen angeordnet. Im ersten Fall können Informationen über Bedingungen bimolekularer Reaktionen, Lebensdauer von angeregten Zuständen, Exciplex- und Excimerenbildung, sowie auch über die Dynamik langer Ketten gewonnen werden. Außerdem dienen solche Systeme als Modelle für die Photochemie von Polymeren wie zum Beispiel von DNA. Die in dieser Arbeit behandelten Gerüste gehören zur zweiten Gruppe. Die damit verbundene Thematik hat im Rahmen unserer Arbeitsgruppe eine schon recht umfangreiche Vorgeschichte, deren Kenntnis das "Warum" und "Wofür" besser verstehen lassen wird.

Bei Versuchen, die Additionsbereiche von bivalenten Kohlenstoffen (Carbenen) an homokonjugierte C=C -Doppelbindungen abzustecken, wurden einfache Carbene in Gegenwart von Norbornadien photochemisch erzeugt (2). Aus heute verständlichen Gründen (3) wurden solche "Homo-Carben-Additionen" seinerzeit nicht erreicht. Es hat sich aber herausgestellt, daß die dort beobachtete, zuerst von CRISTOL (4) gefundene $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition von Norbornadien eine präparativ breit anwendbare und vor allem für die Herstellung von gespannten Polycyclen wertvolle Methode ist. Vor allem die Oxa- und Aza-Quadricyclane waren als potentielle Carbonylbeziehungsweise Azomethinylide und als Oxepin- und Azepin-Vorstufen erstmals zugänglich geworden (5,6).

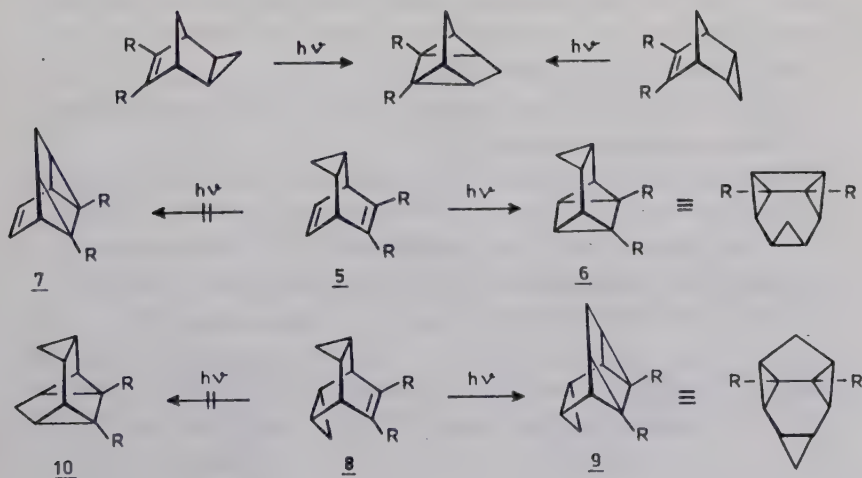


Unter mehr photomechanistischen Aspekten sind die nachfolgend genannten Arbeiten mit höheren Homologen wie 3 und 4 zu sehen (7). Die Variation der Brückenlänge erbrachte neben neuartigen Polycyclen wichtige Einsichten in den Verlauf dieses Reaktionstyps. Der drastische Wechsel im Reaktions-

ergebnis zwischen 3 und 4 war ein wesentliches Argument für den von G.KAUPP (8) verfochtenen Zweistufenmechanismus. Arbeiten von H.D.MARTIN beziehungsweise der Arbeitsgruppe von HEILBRONNER, welche die PE-spektroskopischen Analysen dieser $[2\pi+2\pi]$ -Wechselwirkung zum Gegenstand haben, wurden nicht zuletzt durch diese Untersuchungen angeregt (9).



Parallel mit diesen Untersuchungen über die $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition wurden die Anwendungsmöglichkeiten der von uns erstmals gefundenen $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloaddition abgesteckt: Intramolekulare Konkurrenz zur $[2\pi+2\pi]$ -Addition bei 5 (7b), die Konkurrenz zwischen $[2\pi+2\sigma_{\text{exo}}]$ - und $[2\pi+2\sigma_{\text{endo}}]$ -Addition bei 8 (10) und die Abhängigkeit von Abstand und Interplanarwinkel (11). In Einzelfällen ist die Photocycloaddition auch mit Oxiran- und Aziridin-Ringen geglückt (12). Die in diesem Zusammenhang erstmals hergestellten überbrückten cis- beziehungsweise trans-Tris- σ -homobenzole (z.B. 6 und 9) waren der Beginn intensiver Arbeiten in unserer und in anderen Arbeitsgruppen (13). Es charakterisiert die stereoelektronischen Be-



dürfnisse dieser $[2\pi+2\sigma]$ -Addition, daß sie intermolekular bislang nicht erreicht werden konnte und daß der Cyclobutanring in keinem Fall den Dreiring ersetzen konnte (14).

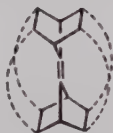
Wie mit den $[2\pi+2\pi]$ - bzw. $[2\pi+2\sigma]$ -Reaktionen eine Brücke zur Chemie der Homobenzole geschlagen wurde, sollte mit dem Binorbornadienyliden 11 (15) und seinen Derivaten über Photo-1,3-Verschiebungen zum Heptafulvalen ein neuartiger Zugang zu solchen, in anderem Zusammenhang in dieser Arbeitsgruppe seit langem bearbeiteten gekreuzt-konjugierten Perimetermolekülen eröffnet werden. Dieser Zugang konnte aber nur in Einzelfällen verwirklicht werden (16). 11 bzw. 12 können aber auch als zwei mit überschaubarem Aufwand machbare Ausgangssubstanzen für überbrückte, im Zentrum eventuell spaltbare "Polyprismane" wie 15 gelten. In diesem Zielbereich werden 13 und 14 gesucht. Als Modell war der Tetraester 16



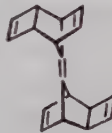
12



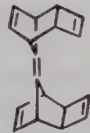
11



15



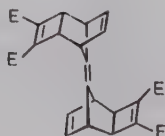
13



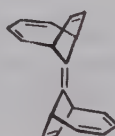
14

von H.BINGMANN belichtet worden, mit dem Ergebnis, daß eine offensichtlich tiefgreifende Skelettumlagerung stattfand. In Fortführung dieser orientierenden Experimente waren dieser Arbeit folgende Ziele gesetzt:

1. Optimierung der Synthese von 12 und Darstellung des zu 13 valenzisomeren Systems 17.
2. Verwendbarkeit von 12 als Reaktionspartner von Dienophilen.
3. Analyse der Photochemie (Mechanismus, Zwischenprodukte, Vergleichssysteme) und Thermochemie des Tetraesters 16.
4. Versuche die Molekülhälften in 12 bzw. 11 in Richtung auf 15 zu überbrücken.



16



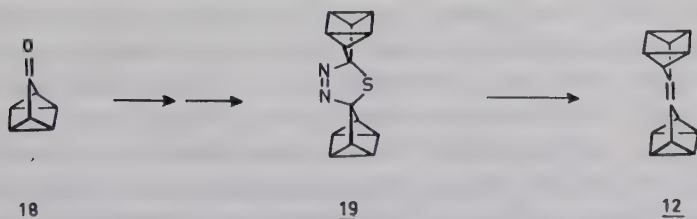
17

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Olefin-Synthesen nach BARTON aus polycyclischen Ketonen

2.1.1 Optimierung der Biquadricyclanyliden-Synthese

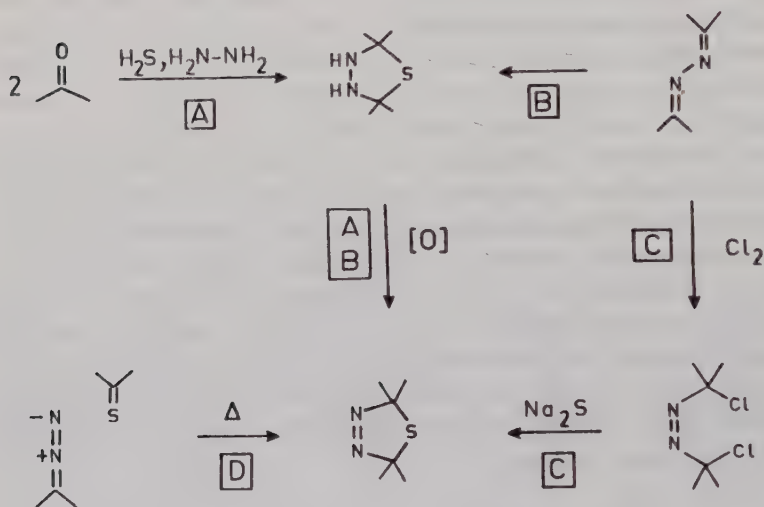
Da für diese Arbeit Biquadricyclanyliden 12 als Ausgangsmaterial in größeren Mengen benötigt wurde, war eine Verbesserung der Herstellungsvorschrift von SAUTER (17) aus drei Gründen erforderlich: Erstens ist die Ausbeute von 20 Prozent ausgehend von Quadricyclanon (18) zu niedrig, zweitens läßt sich der Ansatz nicht beliebig vergrößern, da bei größeren Ansätzen der Kristallbrei aus Thiadiazolidin und Azin nicht mehr ausreichend mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden kann, und drittens stellt das Rühren des Kristallbreies mit dem Spatel im H_2S -Gasstrom eine erhebliche Geruchsbelästigung und gesundheitliche Gefährdung dar. Da die Versuche (19), die reduktive Dimerisierung von Quadricyclanon mit der neu entwickelten Titan(0)-Methode (20) zu erreichen, scheiterten, mußte die ursprüngliche Synthesemethode nach BARTON über das Thiadiazolin 19 modifiziert werden.



Für Δ^3 -1,3,4-Thiadiazoline gibt es inzwischen vier verschiedene Synthesemethoden, von denen zwei (C,D) die instabilen Thiadiazolidine umgehen:

A) Kondensation eines Ketons mit Hydrazin und Schwefelwasserstoff zum Thiadiazolidin und anschließende Oxidation (21,22).

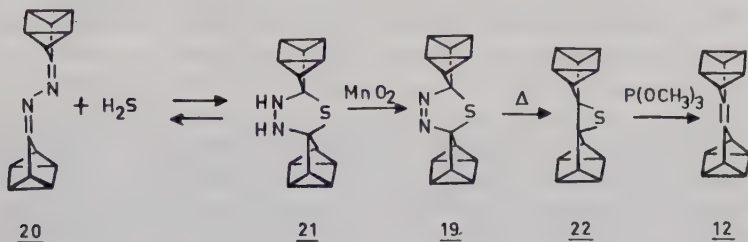
- B) Addition von Schwefelwasserstoff an ein Azin zum Thiadiazolidin und anschließende Oxidation (22 - 25).
 C) 1,4-Addition von Chlor an ein Azin und anschließende Behandlung mit Na_2S (23).
 D) Addition eines Diazoalkans an ein Thioketon (26).



Für den Fall der Darstellung des Thiadiazolins 19 aus Quadricyclanon entspricht Weg A der Herstellungsvorschrift nach SAUTER. Weg C kommt wegen der schnellen Additionsreaktionen von Halogenen an Quadricyclane (27) nicht in Frage. Weg D scheint nicht sehr aussichtsreich, da das Diazoquadricyclan nicht isoliert (28) und das Thioquadricyclanon noch nicht dargestellt wurde. Der Weg B ließ sich in unserem Fall begehen.

Schwefelwasserstoff addiert sich bei 0°C an das in Chloroform gelöste Quadricyclanonazin 20. Nach $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle (s. Abbildungen im Experimentellen Teil) verläuft die Reaktion nahezu quantitativ. Das Thiadiazolidin 21 ist nur in H_2S -gesättigter Lösung stabil. Beim Entfernen des Schwefelwasserstoffs oder bei Erhöhung der Temperatur zerfällt das Thiadiazolidin

21 zum Teil wieder in das Azin 20 und Schwefelwasserstoff. Die Beobachtungen von HUMPHREYS (25), daß Aceton als Lösungsmittel-Komponente für die Addition von H_2S an Azine notwendig ist oder daß es zumindest die Zerfallsreaktion von Thiadiazolidinen verhindert, können wir nicht bestätigen. Entsprechende Versuche mit Aceton und Aceton-Gemischen ergeben gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten und gleiche oder geringere Ausbeuten als bei der Verwendung von reinem Chloroform.



Vor der Oxidation des Thiadiazolidins 21 zum Thiadiazolin 19 muß der größte Teil des Schwefelwasserstoffs entfernt werden, da dieser zuerst zu einer Verbindung - vermutlich irgendeine besonders aktivierte Schwefelmodifikation - oxidiert wird, die später mit Trimethylphosphit explosionsartig reagiert. Bei und nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs im Rotationsverdampfer sollte recht schnell gearbeitet werden, da dann die Rückreaktion des Thiadiazolidins zu Azin und Schwefelwasserstoff einsetzt. Der Gesamtanteil an Azin, der nicht umgesetzt wird und der durch Rückreaktion entsteht, beträgt bei dieser Vorschrift höchstens 10 Prozent.

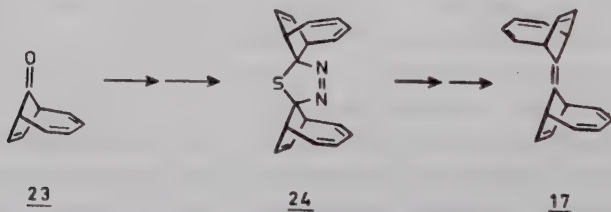
Die Oxidation vom Thiadiazolidin 21 gelingt mit dem von HUMPHREYS (25) verwendeten Mangan(IV)dioxid wesentlich einfacher als mit dem bisher üblichen Blei(IV)tetraacetat, da nicht mehr absolut wasserfrei gearbeitet werden muß und die Abtrennung des Reagenzes durch Filtration schneller vonstatten geht.

Die Thermolyse und gleichzeitige Entschwefelung des Thiadiazolins 19 sollte wegen der Verpuffungsgefahr nicht mehr in reinem Trimethylphosphit erfolgen. Bei der Verwendung von Toluol

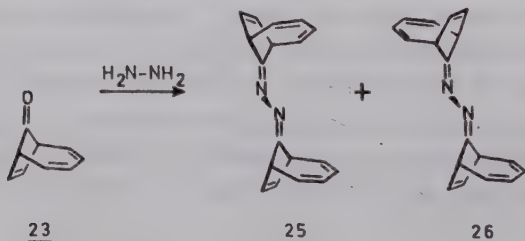
oder Benzol als Lösungsmittel wurde in keinem Fall eine Verpuffung beobachtet. Die Reinigung des Biquadricyclanylidens 12 erfolgt weiterhin durch Chromatographie an Kieselgel. Die Ausbeute an Biquadricyclanyliden beträgt nach diesem Verfahren 80 Prozent bezogen auf eingesetztes Azin 20 und 75 Prozent bezogen auf eingesetztes Quadricyclanon.

2.1.2 Darstellung von Anti-9,9'-bi(bicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trienyliden)

Die Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit des Azin/Thiadiazolidin-Gleichgewichts, die wir bei der Optimierung der Biquadricyclanyliden-Synthese gewonnen haben, waren Anlaß, noch einmal die früher vergeblich versuchte (29) reduktive Dimerisierung des Bicyclo [4.2.1] nonatrienons 23 (30) über das Thiadiazolin 24 zum Heptaen 17 in Angriff zu nehmen; letzteres ist eine vielversprechende Ausgangsverbindung zur Synthese polychromophorer Systeme.



Bei der Azinbildung aus 23 sind die beiden isomeren Strukturen 25 und 26 möglich. Tatsächlich wird nach der Umsetzung von 23 mit Hydrazinhydrat in Methanol ein 3:2-Gemisch von Isomeren



gefunden, die sich zwar im ^1H -NMR-Spektrum nur in einer Signallage, im ^{13}C -Spektrum jedoch deutlich unterscheiden. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol läßt sich die grössere Komponente anreichern (Abb. 1). Die Zuordnung der syn- oder anti-Struktur ist auf Grund der Signallage in den NMR-Spektren nicht möglich. Auch der Versuch, mit Hilfe von optisch aktiven Verschiebungsreagentien die C_2 -Symmetrie im syn-Produkt 25 von der S_2 -Symmetrie im anti-Produkt 26 zu unterscheiden (31), ist aussichtslos, da die jeweils äquivalenten Protonen in 25 und 26 nicht miteinander koppeln. In Ermangelung anderer Kriterien ordnen wir nach analogen Befunden bei den ADM-Addukten von Biquadricyclanylen (s. Kap. 2.2.1 und 2.3.3) der besser kristallisierenden Komponente die syn-Struktur 25 zu. Die Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -Resonanzen basiert auf dem γ -Effekt (32), den die syn-ständige N/N-Bindung auf C-1(1') in 25 und 26 ausübt (Hochfeldverschiebung um ca. 5 ppm gegenüber C-6(6')).

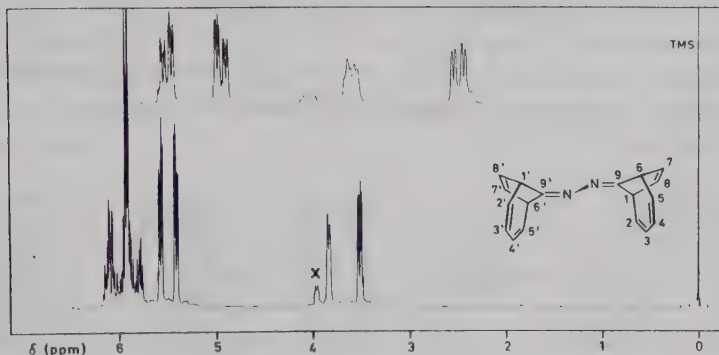


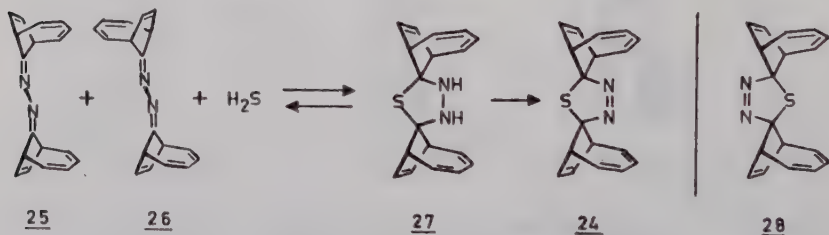
Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von 25 in CDCl_3 (250 MHz); x = Signal von 26

$\delta = 6.15\text{--}5.75$	m	2,3,4,5,2',3',4',5'-H
5.57	ddd	7(7')-H
5.42	ddd	8(8')-H
3.84	m	1(1')-H
3.51	dd	6(6')-H

$J_{1,2} = 5$, $J_{1,7} = 1$, $J_{1,8} = 2.5$, $J_{5,6} = 7.5$, $J_{6,7} = 2.5$, $J_{6,8} = 1$, $J_{7,8} = 6$ Hz.

Die weitere gegenseitige Verknüpfung ist durch C/H-off-resonance- und H/H-Entkopplungs-Experimente sichergestellt. Auffällig ist die Verbreiterung des Signals $\delta = 3.84$ bzw. 3.95 gegenüber dem bei 3.51 . Möglicherweise sind virtuelle Kopplungen mit den eng beieinanderliegenden Dien-Protonen die Ursache.

Wie schon bei 20 und 21 (S. 7) ist auch bei den Azinen 25/26 und H_2S einerseits und dem Thiadiazolidin 27 andererseits das Gleichgewicht stark temperaturabhängig. Die 60 MHz 1H -NMR-Analyse des Gleichgewichts ist schwierig, da die Signale so eng beieinander liegen, daß eine separate Integration nicht möglich ist. Am besten ist der Reaktionsverlauf noch an den Resonanzen von 7-,8-H zu verfolgen; das AB-Signal von 25/26 bei 5.4 ppm wird zu einem breiten Singulett von 27 bei 5.3 ppm. Durch Abschätzung der Signalintensitäten und durch Produktanalyse entsprechender Ansätze lassen sich folgende Gleichgewichtsverhältnisse in Chloroform ^{*} nach dreistündigem ^{**} H_2S -Einleiten bestimmen: Bei $0^\circ C$ beträgt das Verhältnis von 27 zu 25/26 2:8 und bei $-30^\circ C$ 6:4. Bei $-50^\circ C$ tritt eine starke Verlangsamung der Einstellung, aber keine signifikante Veränderung der Lage des Gleichgewichts ein.

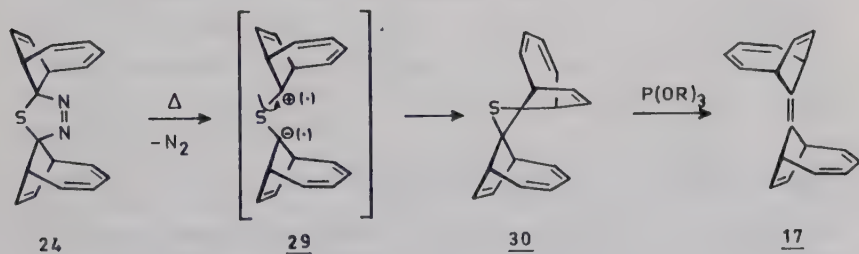


^{*} Aceton als Lösungsmittel erbringt wiederum keine Beschleunigung der Reaktion oder Veränderung der Gleichgewichtslage.

^{**} Längere Einleitungszeiten erbringen keine Veränderung der Gleichgewichtsanteile.

Zur Oxidation des Thiadiazolidins 27 wird wiederum bei niedriger Temperatur der größte Teil des H_2S entfernt und die Lösung bei 0°C mit Mangan(IV)dioxid gerührt. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) wird ersichtlich, daß das Thiadiazolin 24 eine C_{2v} -Symmetrie und somit die syn-Struktur besitzen muß. Da nur eines der drei möglichen (zwei syn- und ein anti-) Thiadiazoline und somit auch Thiadiazolidine entsteht, muß sich das Schwefelnukleophil spezifisch von einer Seite des [4.2.1]-Gerüsts an die $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung addieren. Nach Modellbetrachtungen und nach den Ergebnissen, die SHECHTER (30) bei nukleophilen Additionen an das Keton 23 erhielt, addiert sich das Nukleophil spezifisch von der C-7/-8-Seite an die $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung. Die Struktur 28 ist somit unwahrscheinlich.

Die Thermolyse und Entschwefelung von 24 unter den Bedingungen der Biquadricyclanyliden-Synthese (80°C /Trimethylphosphit) ergibt nur das Episulfid 30. Erst nach 24-stündigem Erhitzen von 24 oder 30 im rückfließenden Gemisch von Toluol/Trimethylphosphit bei ca. 110°C wird 17 in 52 Prozent Ausbeute (bezogen auf eingesetzte Azine [ⓧ]) erhalten, das chromatographisch von den nicht umgesetzten Azinen 25/26 (42 Prozent) abgetrennt werden kann.



Der stereochemische Verlauf der Episulfidbildung aus 24 über das Thiocarbonylylid 29 wird durch die ^1H -NMR-Spektren (Abb. 2 und 3) belegt. Wir nehmen an, daß das nach Abspaltung von Stickstoff aus dem syn-Thiadiazolin 24 entstandene Thiocarbonylylid 29 sich im Einklang mit den Regeln der Orbitalsymme-

[ⓧ] Die Ausbeute bezogen auf umgesetzte Azine beträgt 89 Prozent.

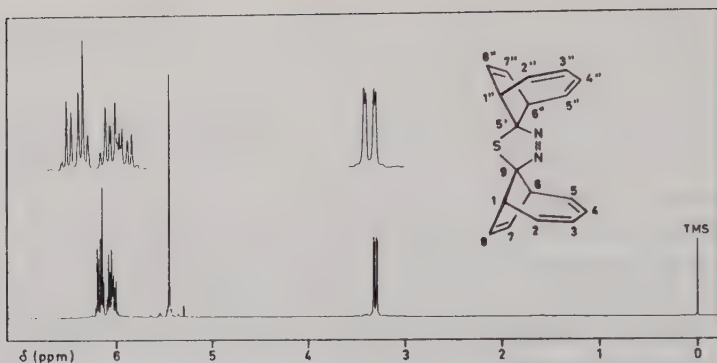


Abb. 2 ^1H -NMR-Spektrum von 24 in CDCl_3 (250 MHz).

$\delta = 6.16$	$\underline{\text{AA}}'\underline{\text{BB}}'$	$3(4,3',4')\text{-H}$	$J_{1,2} = J_{5,6} = 7.5 \text{ Hz}$
6.03	$\underline{\text{sAA}}'\underline{\text{BP}}'$	$2(5,2',5')\text{-H}$	$J_{1,8} = J_{6,7} = 1.5 \text{ Hz}$
5.45	d	$7(8,7',8')\text{-H}$	
3.30	dd	$1(6,1',6')\text{-H}$	

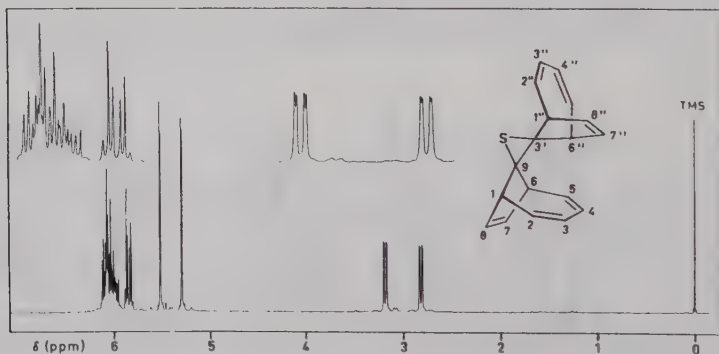


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum von 30 in CDCl_3 (250 MHz).

$\delta = 6.15\text{--}5.95$	m	6H
5.85	$\underline{\text{AA}}'\underline{\text{XX}}'$	$3(4)\text{-H}$ od. $3''(4'')\text{-H}$
5.52	d	$7(8)\text{-H}$
5.29	d	$7''(8'')\text{-H}$
3.19	dd	$1(6)\text{-H}$
2.82	dd	$1''(6'')\text{-H}$

$J_{1,2} = J_{5,6} = 7$, $J_{1'',2''} = J_{5'',6''} = 7$, $J_{1,8} = J_{6,7} = 1.5$,
 $J_{1',8'} = J_{6',7'} = 1.5 \text{ Hz}$.

trie (1) konrotatorisch zum anti-Episulfid 30 mit C_S -Symmetrie schließt. [‡] Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3) ist nur mit der anti-Struktur zu vereinbaren. Das Episulfid 30 läßt sich im Wasserstrahlvakuum zu farblosen Kristallen sublimieren. Das Massenspektrum belegt das Molekulargewicht und zeigt neben weniger intensiven Thiabuchstücken das Indenyl-Kation (C_9H_7^+) als Basispeak.

Da die Entschwefelung von Thiiranen mit Trimethylphosphit zu Olefinen unter Erhalt der gegenseitigen Anordnung der Substituenten erfolgt (33), nehmen wir auch für 17 die "anti"-Geometrie an. 17 läßt sich ebenfalls in luftbeständigen, farblosen, sublimierbaren Kristallen isolieren.

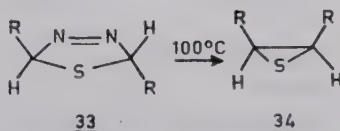
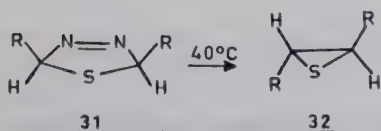
Das UV-Spektrum von 17 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Acetonitril}}(\epsilon) = 282(\text{sh}, 3800), 270(\text{sh}, 6050), 261(6800), 256(\text{sh}, 6600)$) steht in guter Übereinstimmung mit dem von 9-Methylen-bicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trien (34,35) ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Cyclohexan}}(\epsilon) = 280(\text{sh}, 2150), 270(3400), 261(3400), 254(\text{sh}, 2850) \text{ nm}$). Die größeren Extinktionskoeffizienten bei 17 sind sicherlich durch die Verdopplung des Chromophors bedingt.

Das Massenspektrum belegt das Molekulargewicht und zeigt intensive Bruchstücke der Zusammensetzung $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$ (50%), C_9H_9^+ (48%), C_9H_8^+ (44%), C_9H_7^+ (100%).

Das IR-Spektrum zeigt sich sehr bandenarm. Nur die C-H -Valenz- und die =C-H -"out of plane"-Deformations-Schwingungen ergeben markante Banden.

Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 17 passen gut in den Rahmen

[‡] Überzeugende Experimente bezüglich der Tendenz von Thiocarbonyl-yliden zum konrotatorischen Ringschluß wurden von KELLOG (23) beschrieben: 31 und 33 ergeben jeweils stereospezifisch 32 und 34.



R = tert. Butyl

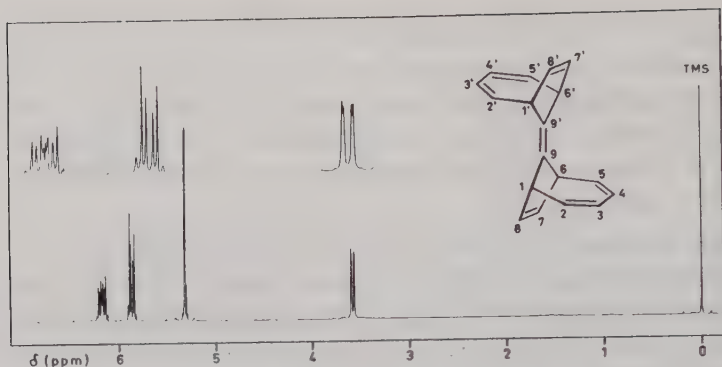
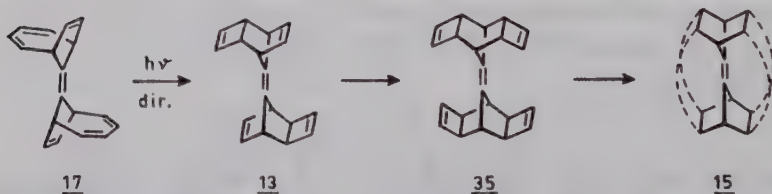


Abb. 4 ^1H -NMR-Spektrum von 17 in CDCl_3 (250 MHz).

$\delta = 6.18$	$\text{sAA}'\text{XX}'$	$2(5,2',5')\text{-H}$	$J_{1,2} = J_{5,6} = 7 \text{ Hz}$
5.87	$\text{AA}'\text{XX}'$	$3(4,3',4')\text{-H}$	$J_{1,8} = J_{6,7} = 1 \text{ Hz}$
5.32	d	$7(8,7',8')\text{-H}$	
3.58	dd	$1(6,1',6')\text{-H}$	

bekannter Vergleichsverbindungen (30,34-36). Die Zuordnung des ^{13}C -Signals von C-7(8) ist durch ein off-resonance-Experiment gesichert.

Mit der erfolgreichen Synthese von 17 zeichnen sich einige interessante Aspekte bezüglich des chemischen Verhaltens dieses neuen Kohlenwasserstoffs ab. So könnte die direkte Belichtung Ξ unter anderem den unsubstituierten Kohlenwasserstoff 13 ergeben (37), der sowohl im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten Valenzisomerisierungen in diesem System, als auch nach Addition von Acetylenen (38) zu 35 als Vorstufe für Olefine des Typ 15 von Interesse ist.



Ξ

Bei sensibilisierter Belichtung in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ entsteht nach Vorversuchen das Bibarbaranylid.

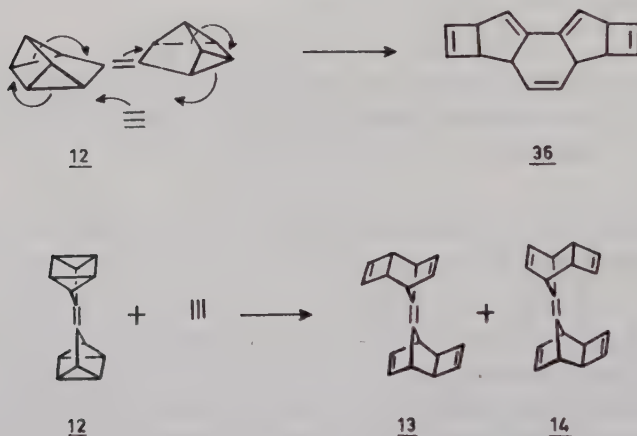
Bei thermischer Aktivierung von 17 in benzolischer Lösung tritt nach Vorversuchen ab 160°C Zersetzung ein, ohne daß mit ADM vorher Diels-Alder-Additionen oder andere Reaktionen zu beobachten sind. Diese Zersetzungsreaktionen lassen sich wahrscheinlich in der Gasphase vermeiden. Dort könnte sich ein Zugang zu anderen $(\text{CH})_8\text{C}=\text{C}(\text{CH})_8$ -Valenzisomeren (39) - möglicherweise auch zum unsubstituierten Nonafulvalen (40) - eröffnen.

Erst jüngst stellte SALZER (41) eine ungewöhnliche Koordination von Molybdän- und Cobalt-carbonylen am 9-Methylenbicyclo-[4.2.1]nona-2,4,7-trien fest. Auch in diesem Zusammenhang ist der Kohlenwasserstoff 17 von Interesse.

Da die Synthese von 17 erst zum Abschluß der experimentellen Tätigkeit durchgeführt wurde, konnten die oben erwähnten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Sie sind inzwischen in Angriff genommen (42).

2.2 Cycloadditionen an Biquadricyclanyliden

Bei der Synthese des Biquadricyclanylidens 12 (17) war ein interessanter Aspekt der, wie sich dieser Kohlenwasserstoff gegenüber Dienophilen verhalten würde. Als eine Möglichkeit wurde eine [10+2]-Cycloaddition an Biquadricyclanyliden - das als überbrücktes Tetrahomofulvalen aufgefaßt werden kann - zu 36 diskutiert. Die zweite, wahrscheinlichere Möglichkeit war die zweifache Bishomo-dien-Addition zu den Pentaenen 13 und 14.

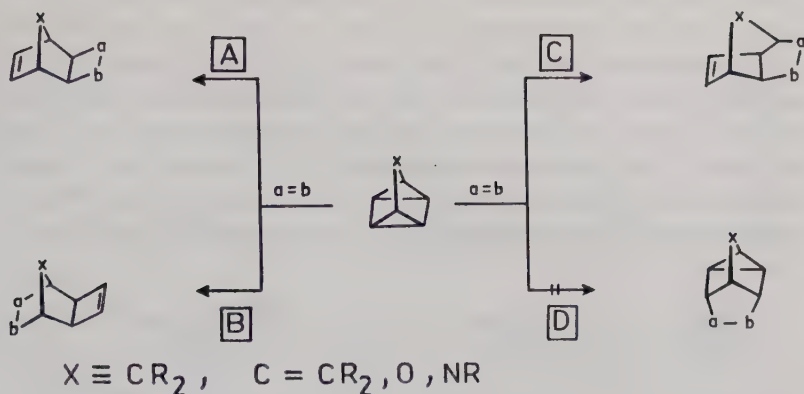


Die Additionen von ADM und Dicyanacetylen an Biquadricyclanyliden, die von BINGMANN und EHRIG (43) durchgeführt wurden, ergaben dann auch die zu 13 und 14 analogen Addukte.

Ein Teil der Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, alle ADM-Addukte zu isolieren und zu identifizieren, und im Hinblick auf die Darstellung der unsubstituierten Grundgerüste und der Tetraaza-Verbindungen die Addition von anderen Dienophilen an Biquadricyclanyliden zu untersuchen.

Auf eine ausführliche Diskussion des Mechanismus der Umsetzung von Quadricyclanen mit Dienophilen (Schema 1) wird hier verzichtet und auf die Arbeiten von KAUPP und PRINZBACH (44)

Schema 1

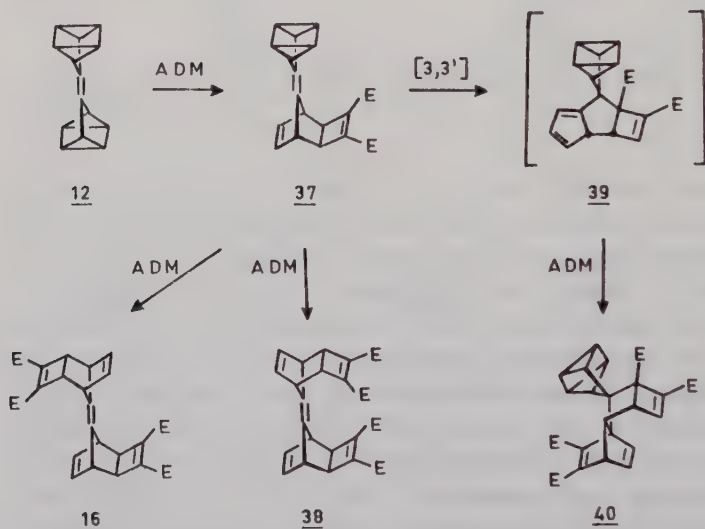


sowie auf die Dissertation von J.WERP (45) verwiesen. Durch umfangreiche Arbeiten in unserem Arbeitskreis vor allem von MARKERT und BABSCH (5,6) und durch Arbeiten von SMITH (46), LEMAL (47), TABUSHI (48), HASELBACH (49), SMART (50), R.W.HOFFMANN (51), KANEMATSU (52) und LANDIS (53) hat sich vielfach bestätigt, daß carbocyclische Quadricyclane Dienophile nach Weg A (Schema 1) und heterocyclische Quadricyclane nach Weg B addieren. Bei der Verwendung von Tetracyanethylen (54,55) und Diphenylketen (51) als Dienophil wird auch - vermutlich über dipolare Zwischenstufen - teilweise Weg C beschritten. Weg D wurde bisher noch nicht beobachtet. Die Stellung des Vierrings in den Additionsprodukten nach Weg A und B ist immer "exo", was sich leicht mit Hilfe der typischen 1H -Kopplungskonstanten ($J_{1,2} \text{ endo} = 1\text{Hz}$) belegen läßt (56). Für das ADM-Bisaddukt an Biquadricyclanylidene ist die exo-Stellung des Cyclobuten-Ringes durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

2.2.1 Addition von ADM an Biquadricyclanylidene

Die Addition von ADM an Biquadricyclanylidene 12 erfolgt am besten ohne Lösungsmittel in ADM, da so die Reaktionstempera-

tur am niedrigsten gehalten werden kann (43). Je nach Reaktionsdauer und Temperatur werden unterschiedliche Anteile an 37, 16, 38 und 40 erhalten (s. Tab. 1). Trotz der relativ niedrigen Reaktionstemperatur läßt sich die starke Polymerenbildung vor allem bei Ansätzen, die auf die Gewinnung von 16 ausgerichtet sind, nicht vermeiden. Die verschiedenen Verbindungen lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester voneinander trennen; 38 und 40 werden allerdings erst durch Nachchromatographieren mit Methylenchlorid/Ether



Tab. 1: Ausbeuten der Thermolyse von 12 in ADM

Produkte	ca. 20-facher Überschuß an ADM 60°C/2 d	ca. 15-facher Überschuß an ADM 70°C/3 h
<u>12</u>	Spuren	26%
<u>37</u>	5%	51%
<u>16</u>	65%	16%
<u>40</u>	3%	1%
<u>38</u>	2%	1%
polymer	25%	5%

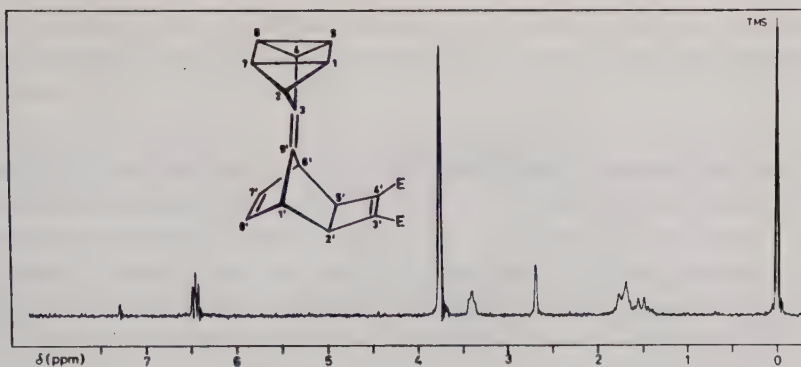


Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum von 37 in CDCl_3 (60 MHz).

$\delta = 6.48$	m	$7'(8')\text{-H}$	$\delta = 2.70$	s	$2'(5')\text{-H}$
3.79	s	OCH_3	1.9-1.3	m	6H
3.41	m	$1'(6')\text{-H}$			

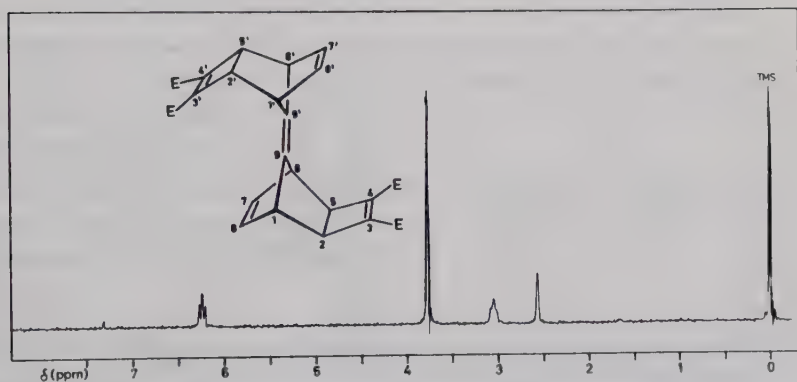


Abb. 6 ^1H -NMR-Spektrum von 16 in CDCl_3 (60 MHz).

$\delta = 6.24$	m	$7(8,7';8')\text{-H}$	$\delta = 3.07$	m	$1(6,1';6')\text{-H}$
3.79	s	OCH_3	2.57	s	$2(5,2';5')\text{-H}$

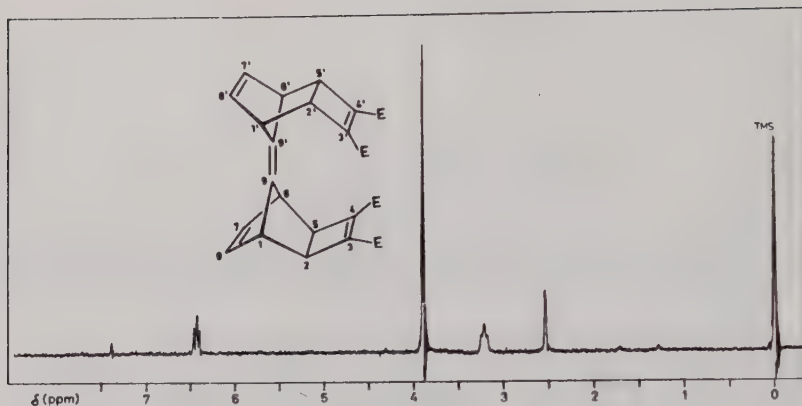


Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum von 38 in CDCl_3 (60 MHz).

$\delta = 6.43$ m 7(8,7',8')-H $\delta = 3.21$ m 1(6,1',6')-H
 3.88 s OCH_3 2.53 s 2(5,2',5')-H

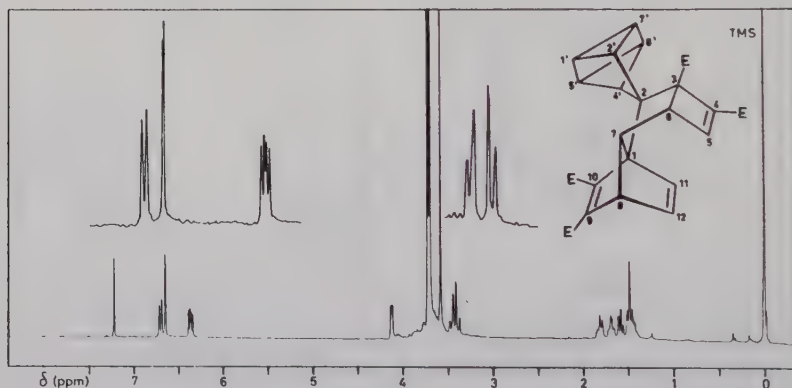


Abb. 8 ^1H -NMR-Spektrum von 40 in CDCl_3 (180 MHz).

$\delta = 6.76$ d	11-H	$\delta = 3.72$	s	OCH_3	$J_{5,6} = 1$ Hz
6.70 d	5-H	3.61	s	OCH_3	$J_{6,7} = 7$
6.42 dd	12-H	3.49	s	AB	$J_{7,8} = 1$
4.16 m	8-H	3.42	s	AB	$J_{8,12} = 3$
3.75 s	OCH_3	1.9-1.4	m	6H	$J_{11,12} = 5$
3.73 s	OCH_3				

aufgetrennt. Alle Addukte ergeben aus Methanol farblose Kristalle. 38 bildet lange Nadeln, während 16 würfelförmig auskristallisiert.

Bemerkenswert ist die große Temperaturdifferenz zwischen der Addition von ADM bei 60°C und der thermischen Stabilität von Biquadricyclanlyliden bis 180°C (43). Man kann das als Hinweis darauf betrachten, daß in diesem Fall das Dienophil nicht eine dipolare oder diradikalische Zwischenstufe abfängt, sondern daß es sich in einer konzertierten $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -Cycloaddition (1) an das Quadricyclangerüst addiert.

Die Signale der ^1H -NMR-Spektren der symmetrischen Verbindungen 37, 16 und 38 lassen sich mit Hilfe von Vergleichsspektren (45, 57) leicht zuordnen. Die Zuordnung syn-anti erfolgte zunächst aufgrund der stark unterschiedlichen Ausbeuten von 16 und 38. Die Röntgenstrukturanalyse von 16 ^{*} bestätigt diese Zuordnung sowie die erwartete exo-Stellung der Cyclobuten-Ringe. Wichtig für die Diskussion der Valenzisomerisierungen von 16 (Kap. 2.4 und 2.5) sind die in Abb. 10 angegebenen transannularen Abstände. Die Struktur von 40, das wahrscheinlich aus 39, dem Cope-Umlagerungsprodukt von 37, entsteht, wird in anderem Zusammenhang diskutiert (Kap. 2.5.1).

Das Verhalten der Additionsprodukte von ADM an Biquadricyclanlyliden bei photochemischer und thermischer Anregung ist Gegenstand der Kapitel 2.4 und 2.5.

^{*} Kristalldaten: $a = 9.7661(4)$, $b = 9.0212(4)$, $c = 13.1861(5)$ Å
 $\beta = 74.376(3)^\circ$, $d_{\text{ber}} = 1.379 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $V = 1118.79 \text{ Å}^3$,
Raumgruppe $P2_1/c$, Nonius Diffraktometer CAD-4; Nickel-Filter; $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ Å}$, gem. Reflexe: 2354, davon unbeobachtet: 872, $R = 0.045$, $R_w = 0.049$ (Dr. C.H.Krüger, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr).

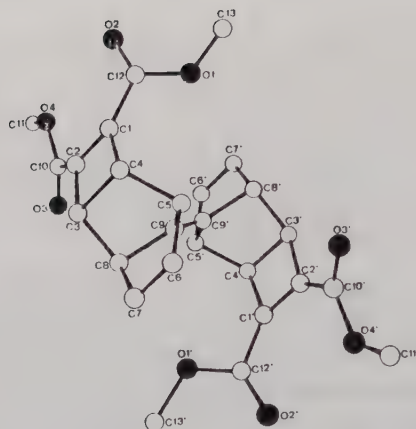
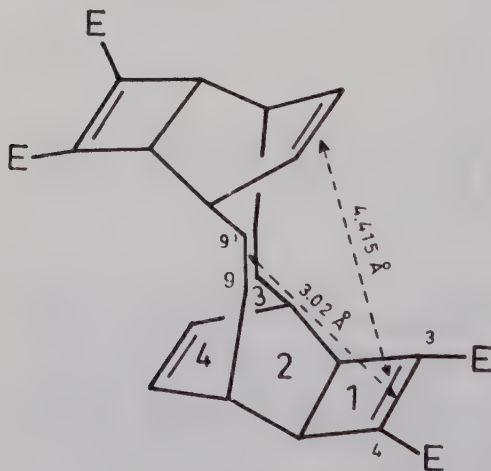


Abb. 9 ORTEP-Zeichnung von 16 (Die Nummerierung der Atome im Bild entspricht nicht der Nomenklatur.).



Ebene	ϕ
1 - 2	115.7°
2 - 3	121.9°
2 - 4	110.1°

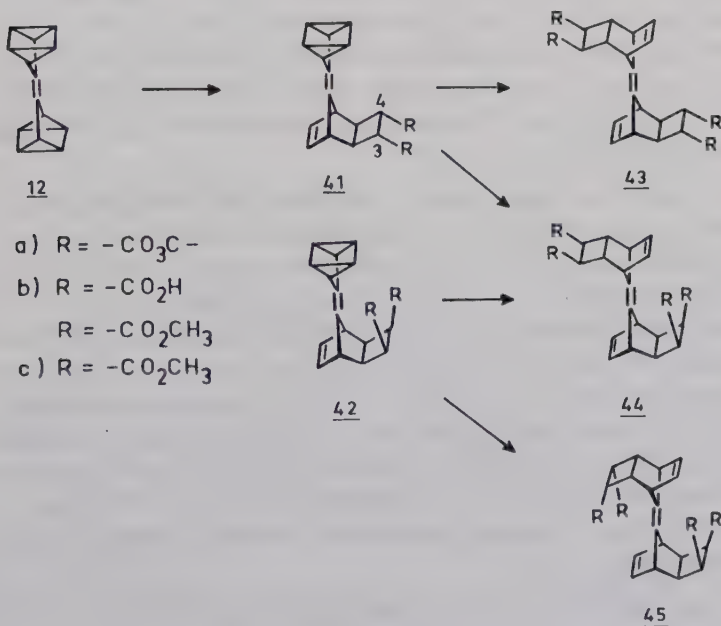
d zwischen Kante 3/4 und 9 = 2.83 Å

d zwischen Kante 3/4 und 9' = 3.47 Å

Abb. 10 Strukturdaten von 16.

2.2.2 Addition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Biquadricyclanlyliden

Im Hinblick auf die Darstellung der unsubstituierten Grundkörper 13 und 14 ist die Addition von MSA an Biquadricyclanlyliden von Interesse. MSA addiert sich in benzolischer Lösung bei 80°C langsam an 12. Es addiert also mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie ADM. Dies ist insofern überraschend, als SAUER (58) bei Studien der Diels-Alder-Reaktion eine deutlich erhöhte Reaktivität von MSA gegenüber ADM bei der Addition an Cyclopentadien und Dimethylantracen gefunden hat (Tab. 2). Es zeigt sich also, daß man diese Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Bishomo-dien-Addition an Quadricyclane übertragen kann, zumal KAUPP und PRINZBACH (44) für die Reaktion von Quadricyclan mit p-Benzochinon, im Gegensatz zu ADM, deutlich schärfere Reaktionsbedingungen benötigten. Die Gründe hierfür liegen wohl in der ungünstigen sterischen Wechselwirkung der Wasser-



stoff-Atome des Doppelbindungsdienophils mit dem Quadricyc-
langerüst bei der gegenseitigen Annäherung.

Tab. 2: Diels-Alder-Reaktivitäten verschiedener Dienophile (58).

Dienophil	Add. an Cyclo- pentadien $k_{rel} (20^{\circ}C)$	9,10-Dimethyl- anthracen $k_{rel} (130^{\circ}C)$
MSA	55 600	1 410 600
p-Benzochinon	8 970	
ADM	313	1 400

2.2.2.1 Bisaddukte

Zur Darstellung der Bisaddukte wird Biquadricyclanylidin mit dem dreifachen Überschuß an frisch sublimiertem MSA in benzolischer Lösung 24 h zum Rückfluß erhitzt. Da die Addukte 43a, 44a und 45a extrem schwerlöslich sind, werden sie als Tetraester isoliert und charakterisiert. Dazu werden die Anhydride durch 16-stündiges Kochen in Methanol unter Säurekatalyse verestert. Die Ester lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen. Dabei werden 43% 43c, 28% 44c und 6% 45c erhalten.

Die Strukturzuordnung erfolgt aufgrund der NMR-Spektren, die auch Aufschluß über die Stellung der Substituenten an den Vierringen geben. Das AA'XX'-Halbspektrum (Abb. 13) der Cyclobutanprotonen von 45c zeigt alle 10 Linien und ist somit voll analysierbar. Das AA'XX'-Halbspektrum (Abb. 11) von 43c besteht sowohl in $CDCl_3$ als auch in $[D_6]Aceton$ aus nur 6 Linien. Durch ein zusätzliches ^{13}C -off-resonance-Experiment (59) lassen sich jedoch die Kopplungskonstanten festlegen. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten der Cyclobutan-Protonen ($J_{2,3} = 4.3$ bzw. 9.3 Hz) sprechen für die getroffene Zuordnung (Vergleichsverbindungen s. (48)).

Bei der Addition von MSA an Biquadricyclanylidin sind zwei überraschende Tatsachen festzustellen:

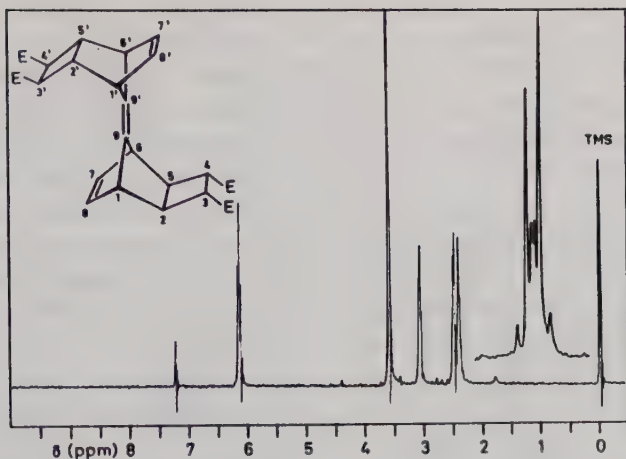


Abb. 11 ^1H -NMR-Spektrum von 43c in CDCl_3 (90 MHz); Ausschnitt: AA'XX'-Signal in D_6 Aceton (360 MHz).

$\delta = 6.22$	m	7(8,7',8')-H	$J(\text{AX}) = 4.3 \text{ Hz}$
3.65	s	OCH_3	$J(\text{AA}') = 10.0$
3.13	m	1(6,1',6')-H	$J(\text{XX}') = 6.5$
2.54	<u>AA'</u> <u>BB'</u>	3(4,3',4')-H	
2.46	<u>AA'</u> <u>BB'</u>	2(5,2',5')-H	

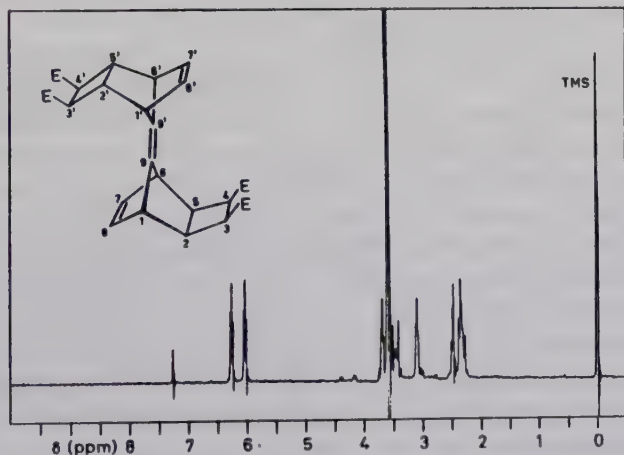


Abb. 12 ^1H -NMR-Spektrum von 44c in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.28$	m	7(8)-H	$\delta = 3.47$	<u>AA'</u> XX'	3(4)-H
6.05	m	7'(8')-H	3.12	m	1'(6')-H
3.70	m	1(6)-H	2.50	m	3'(4')-H
3.63	s	OCH ₃	2.33	m	2(5)-, 2'(5')-H
3.60	s	OCH ₃			

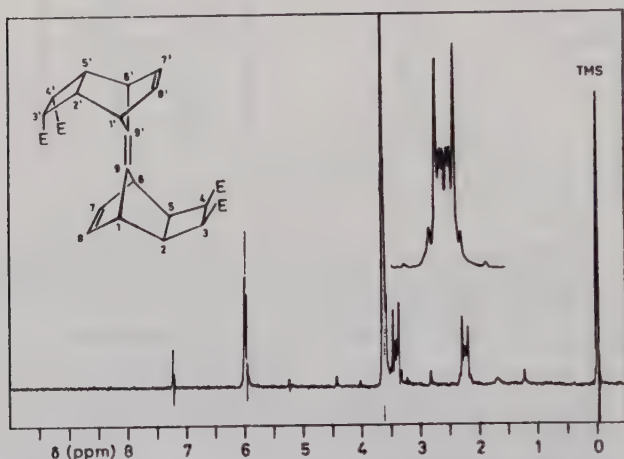


Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum von 45c in CDCl_3 (90 MHz); Ausschnitt: AA'XX'-Signal (360 MHz).

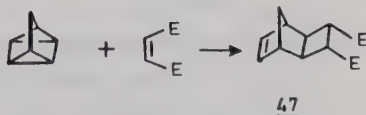
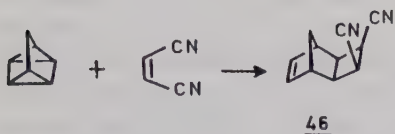
$\delta = 6.02$	m	7(8,7';8')-H	$\delta = 3.45$	<u>AA'</u> XX	3(4,3';4')-H
3.56	s	OCH ₃	2.27	<u>AA'</u> XX'	2(5,2';5')-H
3.53	m	1(6,1';6')-H			

$J(\text{AX}) = 9.3$, $J(\text{AA}') = 12.8$, $J(\text{XX}') = 7.1$ Hz.

1.) Das Fehlen von syn-Isomeren analog 38. Bei 42a (S. 23) ist offensichtlich der weitere "syn"-Angriff an den Quadricyclanteil durch den nach "oben" stehenden Anhydrid-Ring sterisch unmöglich. Bei 41a erschweren offensichtlich die Wechselwirkungen zwischen den nach "oben" gerichteten Wasserstoff-Atomen an C-3' und C-4' und den Wasserstoff-Atomen von MSA die Annäherung von der "syn"-Seite.

2.) MSA addiert sich an den Quadricyclanteil in Biquadricyclanyliden auf zwei verschiedene Arten. Bei 43 sind die Substituenten um die Vierringe "anti"-angeordnet, bei 44 und

45 wird auch die "syn"-Anordnung gefunden. Diese "syn"-Anordnung wurde bei der Addition von MSA an Quadricyclan nicht beobachtet (46,60). Prinzipiell scheint aber diese Anordnung bei der Addition von Dienophilen mit kleinen Substituenten an Quadricyclane bevorzugt zu sein. So fand TABUSHI (48) nach der Addition von Maleinsäuredinitril nur das "syn"-Produkt 46, während die Addition des sterisch anspruchsvolleren Maleinesters nur das "anti"-Produkt 47 ergab. Im Falle des Biquadricyclanylidens ist der Raumbedarf der Doppelbindung an C-3 geringer als der Raumbedarf der beiden Wasserstoff-Atome an C-3 bei Quadricyclan, sodaß jetzt, wenn auch nur geringfügig, bezüglich des Vierrings auch die "syn"-Addition von MSA zum Zuge kommt.



2.2.2.2 Monoaddukt

Für die Darstellung von Vergleichsverbindungen (s. Kap. 2.2.3) war es notwendig, das Monoaddukt 41c (S. 23) zu isolieren. Eine Veresterung von 41a analog den Bisaddukten 43a - 45a durch Kochen in Methanol unter Säurekatalyse ist angesichts der Empfindlichkeit des Quadricyclangerüstes gegenüber diesen Bedingungen (18d) aussichtslos. Daher wird zur Darstellung von 41c Biquadricyclanyliden mit einer äquimolaren Menge MSA in Toluol zum Rückfluß erhitzt. Der Anhydrid-Ring wird mit Natriummethanolat geöffnet und die Monocarbonsäure 41b mit Diazomethan verestert. Nach Chromatographie an Kieselgel werden 28% Biquadricyclanyliden, 48% 41c und 8% eines Gemisches von 43c, 44c und 45c erhalten. 42c wird nicht gefunden. Vermutlich katalysiert die Carbonsäurefunktion in 42b, die dem Quadricyclangerüst räumlich sehr nahe kommt, intramolekular die Polymerisation, worauf auch die geringe Gesamtausbeute von 84% hinweist.

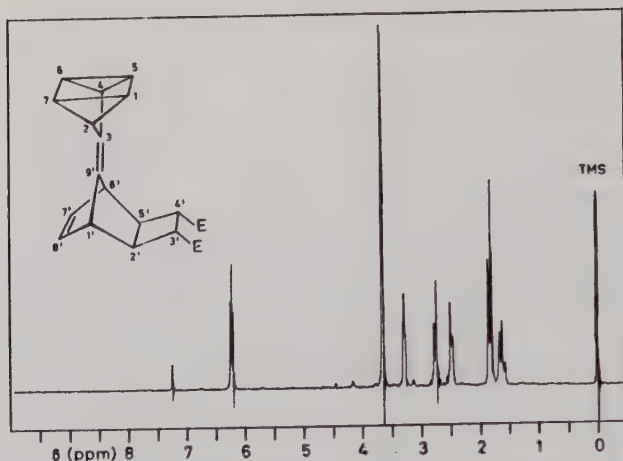
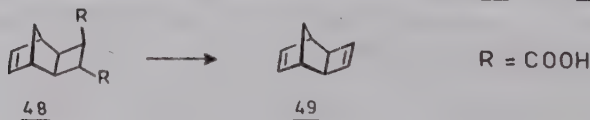


Abb. 14 ^1H -NMR-Spektrum von 41c in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.23$ m	$7'(8')\text{-H}$	$\delta = 2.75$ <u>AA'</u> <u>BB'</u>	$3'(4')\text{-H}$
3.65 s	OCH_3	2.48 <u>AA'</u> <u>BB'</u>	$2'(5')\text{-H}$
3.28 m	$1'(6')\text{-H}$	1.82 m	$1(5)\text{-}, 6(7)\text{-H}$
		1.63 m	$2(4)\text{-H}$

2.2.2.3 Versuch der oxidativen Decarboxilierung

Nachdem die Analyse der Tetraester ergab, daß sich MSA zumindest zum anti-Bisaddukt an Biquadricyclanyliden addiert, lag es nahe, den Abbau der Carbonsäuren zu Olefinen zu versuchen, um zu dem unsubstituierten Grundkörper 13 zu gelangen. Von den bekannten Abbaumethoden - Bleitetraacetat-Oxidation (61), Perester-Zersetzung (62), anodische Oxidation (63), Abbau mit Ni(O) -Komplexen (64) und der Abbau mit Kupfer(I)oxid (65) - kommen aufgrund der erwarteten thermischen Labilität der Produkte nur die Methode der anodischen Oxidation und des Bleitetraacetat-Abbaus in Frage. Die Erfolgchancen werden jedoch gering beurteilt, da bei der Darstellung des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs 49 aus 48 mit Blei-

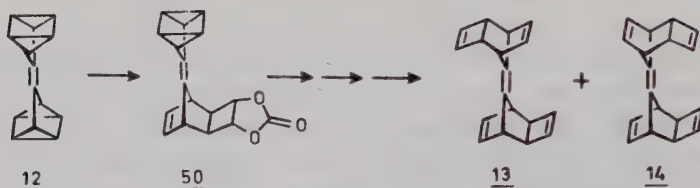


tetraacetat eine Ausbeute von ca. 20% und bei der elektrochemischen Methode eine Ausbeute kleiner 5% erreicht wird (60). In unserem Falle sollen nun zwei Doppelbindungen pro Molekül eingeführt werden. Außerdem befindet sich die sehr reaktive zentrale Doppelbindung (s. Thermolyse und Photolyse von 16, Kap. 2.4 und 2.5) in unmittelbarer Nähe (s. Abb. 10, S. 22) der entstehenden Radikal- und Kationenzentren, sodaß Umlagerungen und weitere Ausbeuteminderungen zu erwarten sind. Erste orientierende Versuche wurden von K. WEIDMANN im Rahmen eines Mitarbeiterpraktikums durchgeführt (66). Dazu wurden die MSA-Addukte 43a, 44a und 45a zur cis-trans-Isomerisierung der Carbonylreste mit Natriummethanolat in Methanol gekocht. Dann wurden die Ester mit Natriumhydroxid verseift und durch Ansäuern die Tetracarbonsäure freigesetzt. Der Abbauprozess wurde in absolutem Pyridin unter Stickstoff nach einer Vorschrift von COREY (67) vorgenommen. Bei 50°C Badtemperatur wurde zwar eine ganz schwache Gasentwicklung festgestellt, ohne daß ein definiertes Produkt entstand (DC-Kontrolle). Nach einer Stunde Erwärmen auf 60°C wurde der Ansatz aufgearbeitet. Weder Ausgangsmaterial noch sonst ein Produkt ließ sich erkennen (DC- und ¹H-NMR-Kontrolle). Die Tatsache, daß nicht einmal Spuren des Kohlenwasserstoffs 13 gefunden wurden, bewog uns, die Versuche in dieser Richtung vorerst abzubrechen, zumal der Mengeneinsatz an Ausgangsmaterial entsprechend groß war, da immer mit Ausbeuten kleiner zehn Prozent gerechnet werden mußte.

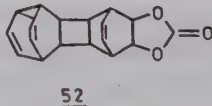
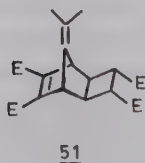
2.2.3 Additionsversuch von Vinylencarbonat an Biquadricyclanlyliden

Der Zugang zu den unsubstituierten Grundgerüsten 13 und 14 über die MSA-Addukte an das Biquadricyclanlyliden erscheint, falls er überhaupt möglich sein sollte, aus den oben angeführten Gründen präparativ nicht attraktiv. Daher versuchten wir über die Addition von Vinylencarbonat an Biquadricyclanlyliden zu günstigeren Vorstufen der Grundgerüste 13 und 14 zu gelangen. Für den Abbau von vicinalen Diolen zu Olefinen

gibt es inzwischen eine Vielzahl von brauchbaren Methoden (68). Unsere Erwartungen bezüglich der Additionschancen waren nicht allzu hoch, da Vinylencarbonat als verhältnismäßig schlechtes Dienophil bekannt ist. SCHARF maß bei der Addition von Vinylencarbonat an Dimethylantracen bei 130°C (vgl. Tab. 2, S. 24) eine um vier Zehnerpotenzen geringere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber MSA (69). Andererseits sollte aber die verhältnismäßig hohe thermische Stabilität von 12 - $t_{1/2}$ (185°C) = 3 h (43) - eine starke Erhöhung der Additionstemperatur erlauben, zumal das Additionsprodukt, anders als bei der Addition von Dreifachbindungsdienophilen, keine Cope-Umlagerung (s. Kap. 2.5) eingehen kann.



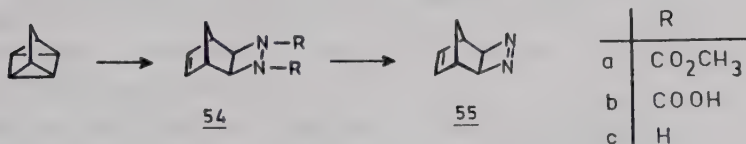
Biquadricyclanyliden ist in Vinylencarbonat bis 130°C stabil. Bei 150°C zerfällt es mit einer Halbwertszeit von ca. 1 Stunde. Nach ^1H -NMR- und DC-Kontrolle entsteht weder das gewünschte Produkt noch sonst eine definierte Verbindung. Es ist allerdings bemerkenswert, daß in Vinylencarbonat die Zersetzung von 12 bei einer um 30°C niedrigeren Temperatur einsetzt als in Acetonitril. Die Ursache für dieses Verhalten ist noch unklar. Eine Möglichkeit wäre, daß sich zwar das Monoaddukt 50 bildet, aber unter den Reaktionsbedingungen sofort zerfällt. Allerdings sollten in 50 sowohl der 9-Methylen-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-Teil als auch der entstehende 2-Oxo-1,3-dioxolan-Ring, sowie der Methylenquadri-



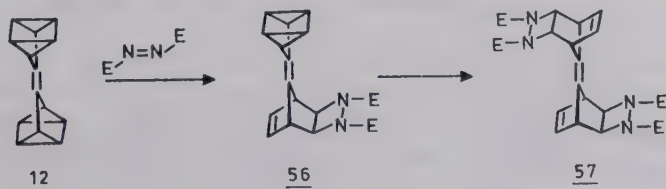
cylan-Teil unter den Reaktionsbedingungen zumindest ein paar Stunden stabil sein, wenn man als Modelle die folgenden Verbindungen betrachtet: Das von KINSKY (70) erhaltene Addukt 51 ist bis ca. 200°C stabil (45), Verbindung 52 wird bei 180°C dargestellt (71), und Methylenquadricylian 53 verschwindet bei 170°C mit einer Halbwertszeit von 330 min (43). Zusätzlich sollte man aber noch in Betracht ziehen, daß sich Vinylencarbonat als verhältnismäßig elektronenreiches Dienophil in anderer Weise an 12 addiert, und daß sich das so entstandene Zwischenprodukt sofort zersetzt.

2.2.4. Addition von Azodicarbonsäuredimethylester an Biquadricyclanyliden

Als Zugang zu cyclischen Azo-alkanen hat sich die Methode der Diels-Alder Addition von Azodicarbonsäure-Derivaten mit nachfolgender Verseifung, Decarboxilierung und Oxidation bewährt (72). Daß sich Azodicarbonester auch an Quadricyclane addieren, zeigte LEMAL (47) bei der Synthese von 55.



An Biquadricyclanyliden addiert sich Azodicarbonsäuredimethylester in rückfließendem Toluol (111°C) nur langsam und fast nur zum Monoaddukt (s. Tab. 3), welches sich säulenchromatographisch abtrennen läßt und aus Methanol in farblosen Kristallen ausfällt. In Azodicarbonsäuredimethylester erfolgt die Addition schon bei 100°C. Nach Abdestillieren des Esters



Tab. 3: Ausbeuten der Addition von Azodicarbonsäuredimethylester an Biquadricyclanyliden

Produkte	111°C/9 h in Toluol 3-facher Überschuß	100°C/16 h in Substanz 7-facher Überschuß
<u>12</u>	12%	-
<u>56</u>	48%	-
<u>57</u>	5%	43%
nicht identifiziert	35%	57%

fällt das Bisaddukt 57 aus Methanol feinkristallin aus. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Die exo-Addition des Dienophils wird wiederum durch die Singulets bei $\delta = 4.30$ bzw. 4.18 klar belegt.

Bei den Ausbeuten der Azodicarbonsäurediester-Addition fällt der hohe Anteil an Zersetzungsprodukten oder Polymeren auf, für den wir bis jetzt keine Erklärung haben. Bekannt ist, daß Azodicarbonester in Konkurrenz zur Diels-Alder-Reaktion

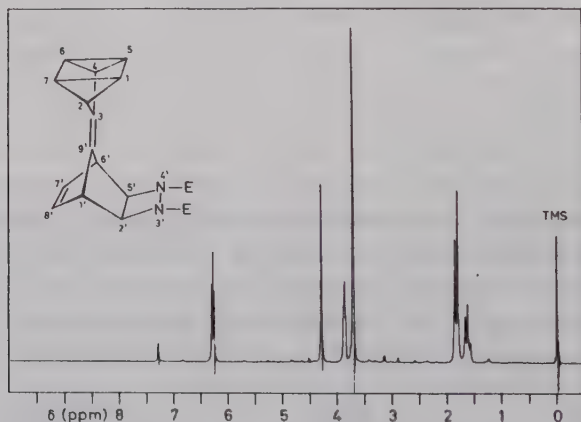


Abb. 15 ^1H -NMR-Spektrum von 56 in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.27$ m	$7'(8')\text{-H}$	$\delta = 3.70$ s	OCH_3
4.30 s	$2'(5')\text{-H}$	1.83 m	$1(5)\text{-}, 6(7)\text{-H}$
3.88 m	$1'(6')\text{-H}$	1.63 m	$2(4)\text{-H}$

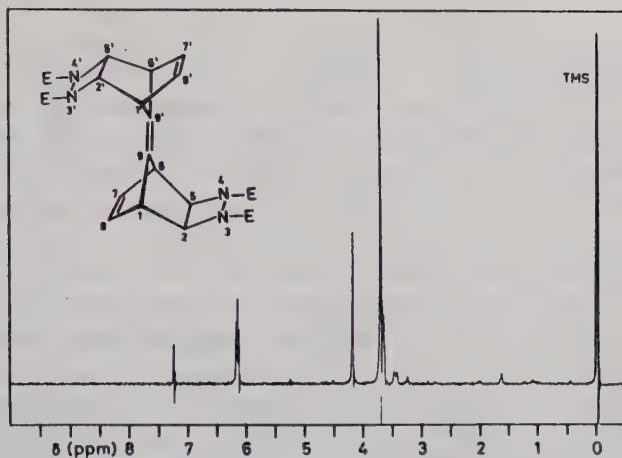


Abb. 16 ^1H -NMR-Spektrum von 57 in CDCl_3 (90 MHz).

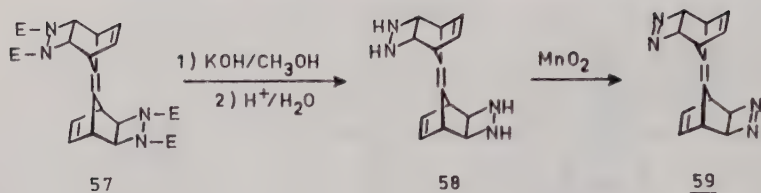
$\delta = 6.15$ m $7(8,7',8')\text{-H}$ $\delta = 3.71$ s OCH_3
 4.18 s $2(5,2',5')\text{-H}$ 3.66 m $1(6,1',6')\text{-H}$

auch En-Reaktion und allylische Addition eingehen (73). Angesichts der Tatsache, daß bei 12 und bei 56 alle Allylpositionen Brückenköpfe sind, sind diese Nebenreaktionen allerdings unwahrscheinlich.

Von den möglichen syn- und anti-Isomeren der Bisaddukte wird wiederum nur eines gefunden, dem wir aus zwei Gründen die anti-Struktur zuordnen. Zum ersten werden durch die schnelle Inversion der Konfiguration am Stickstoff die Estergruppen in 56 die eine Molekülhälfte sterisch abschirmen, und zum zweiten sollte der trans-konfigurierte Azodicarbonsäure-ester (73a) einen im Vergleich zu ADM erhöhten Raumbedarf besitzen, der die Annäherung von der syn-Seite erschwert.

2.2.4.1 Darstellung der Bisazoverbindung 59

Aus Gründen, die in Kap. 2.2.4.2 näher ausgeführt sind, interessiert uns die Bisazoverbindung 59. Dazu wird 57 in 50-prozentiger methanolischer KOH unter Stickstoff bei einer Badtemperatur von 110°C verseift und decarboxiliert.



Die Oxidation des Diazetidins 54c (S. 31) zum Diazetin 55 ist mit Kupfer(II)chlorid beschrieben (47). Die dort erreichte Ausbeute von 36% ist aber nicht befriedigend. Daher oxidieren wir 58 in Anlehnung an eine Vorschrift von PAQUETTE (72) mit Mangandioxid zu 59, das dann ohne Chromatographie in 80-prozentiger Ausbeute aus Aceton oder Methanol kristallin erhalten werden kann.

Die Struktur von 59 basiert auf dem ^1H -NMR-Spektrum (Vergleichsdaten s. (47)) und dem UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 348$ (sh, 280), 341(310) (Vergleichsdaten s. (74)). Auch eine schwache IR-Bande bei 1555 cm^{-1} , die LEMAL (47) bei 55 der $\text{N}=\text{N}$ -Schwingung zuordnet, ist zu sehen.

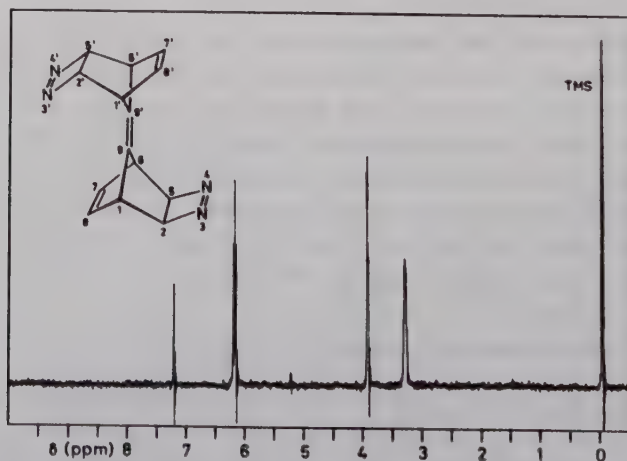
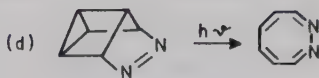
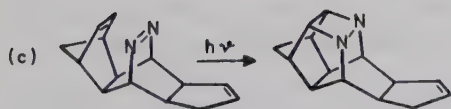
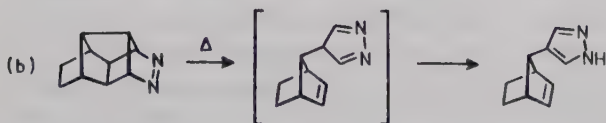
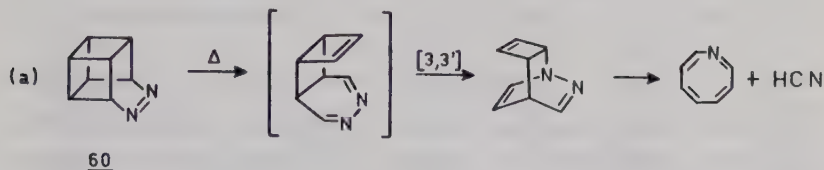


Abb. 17 ^1H -NMR-Spektrum von 59 in CDCl_3 (90 MHz).

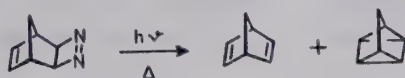
$\delta = 6.22 \text{ m}$ 7(8,7';8')-H $\delta = 3.33 \text{ m}$ 1(6,1';6')-H
 3.97 m 2(5,2';5')-H

2.2.4.2 Thermolyse und Photolyse von 59

Die Frage, die Anlaß zur Synthese von 59 gab, ist folgende: Vermag die Anordnung der Chromophore in 59 die Richtung der Thermolyse und der Photolyse entscheidend zu verändern, oder ist die Stickstoff-Eliminierung auch in diesem System die vorherrschende Reaktion. Vier Beispiele seien aufgeführt, die zeigen, daß bei der Thermolyse und Photolyse cyclischer, hochgespannter Azo-Verbindungen auch andere Reaktionswege als die Stickstoff-Eliminierung zum Zuge kommen: (a)/(75), (b)/(72), (c)/(76) und (d)/(77).



Von 55 ist bekannt, daß es bei 111°C in Diglyme unter Stickstoff-Abspaltung zu Norbornadien und Quadricyclan im Verhältnis 94:6 reagiert (47). Bei der direkten und sensibilisierten Photolyse von 55 entstehen Norbornadien und Quadricyclan im Verhältnis 29:71 bzw. 10:90 (78).



Vorläufige Untersuchungen an 59 ergeben folgende Befunde: 59 zersetzt sich bei 110°C in Diglyme innerhalb von 3.5 h vollständig (DC-Kontrolle). Weder 61 noch 62 noch sonst ein einheitliches Produkt entsteht, sondern nur polymere Zersetzungsprodukte. Eine Stickstoffentwicklung ist nicht festzustellen. Die Lösung wird tiefschwarz und kohleartiges Material fällt aus. Der gleiche Verlauf wird auch bei der Thermolyse in Pyridin beobachtet (DC- und ^1H -NMR-Kontrolle).

Bei der Photolyse in Acetonitril mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 280 \text{ nm}$ werden nach 37% Umsatz und säulenchromatographischer Aufarbeitung 62% 61, das sich auf Kieselgel teilweise zersetzt, und 12% 12 isoliert. Ein weiteres Produkt

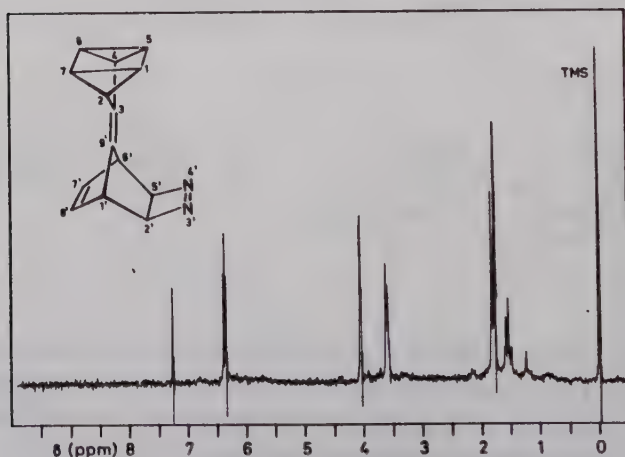
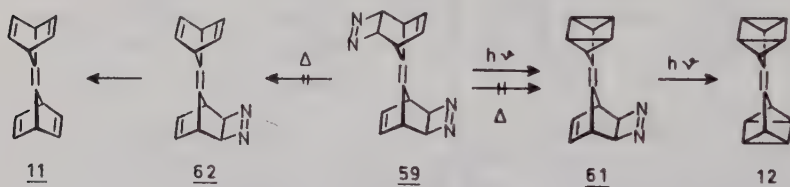


Abb. 18 ^1H -NMR-Spektrum von 61 in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.37$ m	$7'(8')\text{-H}$	$\delta = 1.78$ m	$1(5)\text{-}, 6(7)\text{-H}$
4.05 m	$2'(5')\text{-H}$	1.53 m	$2(4)\text{-H}$
3.60 m	$1'(6')\text{-H}$		

mit einem etwas größeren R_F -Wert als 61, das zwar im DC, nicht aber im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zu sehen ist, zersetzt sich vollständig beim Chromatographieren. Die den Quadricyclanderivaten 61 und 12 entsprechenden Norbornadienderivate 62 und 11 werden nicht gefunden. Ihr Anteil muß also unter 5 Prozent liegen. Das kann zum Teil auch durch Folgephotolysen von 62 und 11 bedingt sein, zumal Alkyl-substituierte Methylenornbornadiene verhältnismäßig langwellig absorbieren. [‡]

Bei der Aceton-sensibilisierten Anregung von 59 entstehen nach DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle nur 61, 12 und Polymere. Nach 84% Umsatz werden 15% 61 und 24% 12 isoliert. Das Produkt, das bei der direkten Belichtung zumindest im DC des Rohprodukts zu sehen war, entsteht hier nicht.

Das Verhalten von 59 bei Lichtanregung läßt sich als weitgehend "normal" einstufen, während die Thermolyse einen doch etwas Überraschenden Verlauf nimmt. 11 und 12 entstehen nicht und können auch nicht Zwischenprodukte sein, da sie unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Vermutlich sind die Primärprodukte - wie zum Beispiel das Cope-Umlagerungsprodukt - derart instabil, daß sie unter diesen Konzentrations- und Temperaturbedingungen polymerisieren. Möglicherweise liegt hier der Fall ähnlich wie bei der Reaktion von 60 (S. 35), wo erst die speziellen Bedingungen der Blitzthermolyse die Isolierung eines definierten Produktes ermöglichten (75).

2.2.5 Anmerkungen

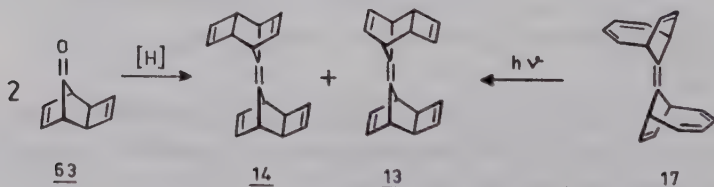
Biquadricyclanylidin 12 addiert Dienophile in einer Bishomodien Addition zu Mono- und Bisaddukten. Bei den Bisaddukten sind mindestens zwei Isomere (syn- und anti-Anordnung) möglich. Bei den Doppelbindungsdienophilen MSA und Azodicarbon-säuredimethylester wird nur die anti-Anordnung gefunden,

[‡] Das UV-Spektrum von 11 (17) zeigt eine Schulter bei 286 nm ($\epsilon = 120$) und das von Isopropylidennorbornadien (79) zeigt eine Schulter bei 300 nm ($\epsilon = 30$).

während bei der Addition der Dreifachbindungsdienophile ADM und Dicyanacetylen auch syn-Produkte entstehen. Das Verhältnis von syn- zu anti-Isomeren von 1:6 bei den Dicyanacetylenaddukten (43) ist deutlich größer als bei den sterisch anspruchsvolleren ADM-Addukten.

Bei der Addition von Dreifachbindungsdienophilen ist ähnlich wie bei den von WERP (45) untersuchten Methylenquadracyclanen die Stabilität der Monoaddukte das Kriterium für eine erfolgreiche Isolierung und für die weitere Addition zu Bisaddukten (s. Kap. 2.5). So ergaben orientierende Versuche mit Propiolsäuremethylester, daß das Monoaddukt unter den Reaktionsbedingungen der Addition bereits vollständig umlagert und weitere Moleküle Propiolester addiert. Biquadricyclanyliden selbst ist bis 180°C stabil und gewährleistet somit einen großen Temperaturbereich zur Addition von Dienophilen.

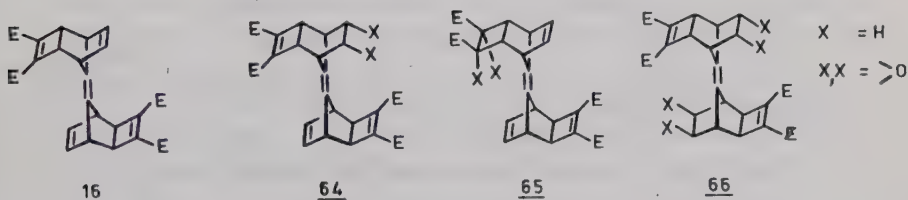
Zur Darstellung der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe 13 und 14 erscheint uns der Weg über Biquadricyclanyliden aus folgenden Gründen nicht geeignet. Der Weg über die MSA-Addukte scheitert am Abbau der Dicarbonsäuren zu Olefinen. Mit Bleitetraacetat wird kein Produkt erhalten. Die elektrochemische Methode verspricht ebenfalls keine präparativ interessanten Ausbeuten, falls sie überhaupt zum Produkt führt. Außerdem ließe sich über die MSA-Addukte nur das anti-Isomere gewinnen, wie das auch bei der Tetra-aza-Verbindung 59 der Fall ist. Andere Acetylen-Synthone für Diels-Alder-Additionen wie Vinylencarbonat und höchstwahrscheinlich auch Dichlorethylen und Phenylvinylsulfoxid (80) besitzen eine zu geringe Dienophilie gegenüber Biquadricyclanyliden. Als Zugang zu den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen erscheint



uns daher die direkte Belichtung von 17 (42) oder die reduktive Dimerisierung (20,22,81,82) des Ketons 63 (83) günstiger.

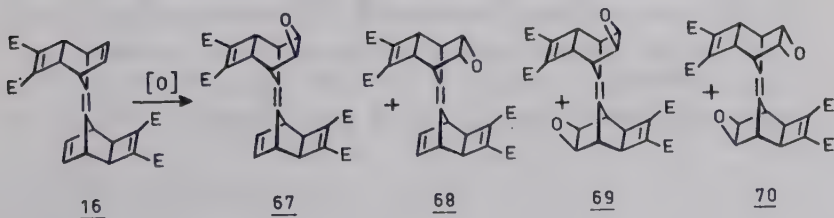
2.3 Synthese von Vergleichsverbindungen

Zur Untersuchung der strukturellen und elektronischen Bedingungen der verschiedenen Isomerisierungen im anti-9,9'-Bis-(exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden)-Gerüst 16 synthetisierten wir die partiell hydrierten oder epoxidierten Verbindungen 64 - 66. Die Hydrierung wurde gewählt, da durch den geringen Raumbedarf der Wasserstoff-Atome die Geometrie des Gesamtmoleküls relativ wenig verändert wird, die Epoxidierung, weil sie sich präparativ einfach durchführen läßt und eine einfache NMR-Analyse der Produkte ermöglichen sollte.



2.3.1 Epoxidierung von 16

Die Epoxidierung von 16 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit äquimolarer m-Chlorperbenzoesäure liefert nach Chromatographie an Kieselgel neben 32% Ausgangsmaterial 16 die durchweg kristallinen Produkte 67 (6%), 68 (44%), 69 (ca.3%) und 70 (6%). Auch bei Verwendung eines 20-fachen Überschusses



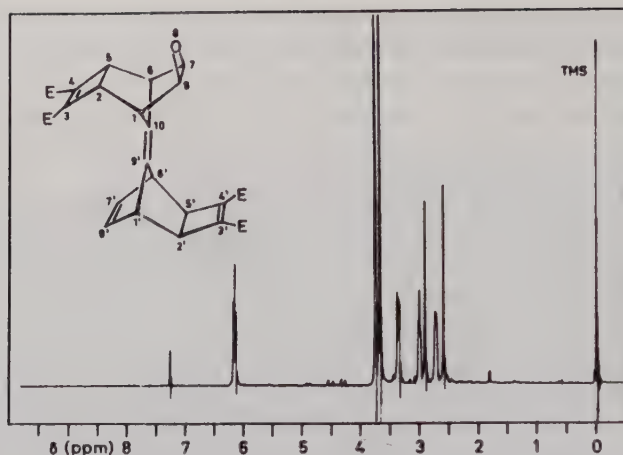


Abb. 19 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 67 in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.17$ m	$7'(8')\text{-H}$	$\delta = 3.02$ m	$1'(6')\text{-H}$
3.77 s	OCH_3	2.92 s	$2(5)\text{-H}$
3.70 s	OCH_3	2.73 m	$1(6)\text{-H}$
3.37 m	$7(9)\text{-H}$	2.60 s	$2'(5')\text{-H}$

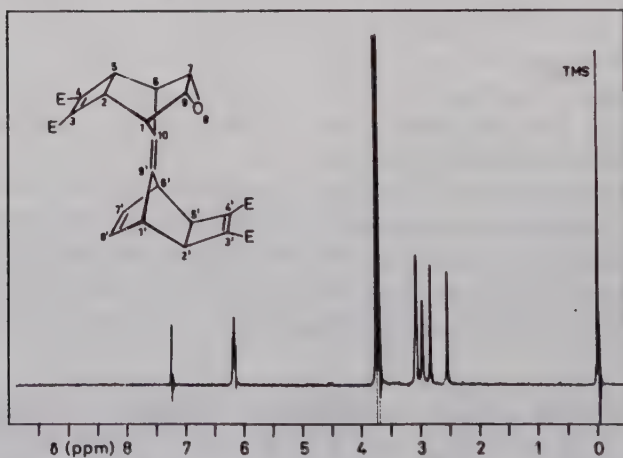


Abb. 20 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 68 in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.22$ m	$7'(8')\text{-H}$	$\delta = 3.01$ m	$1(6)\text{-H}$
3.79 s	OCH_3	2.88 s	$2(5)\text{-H}$
3.74 s	OCH_3	2.59 s	$2'(5')\text{-H}$
3.12 m	$7(9)\text{-}, 1'(6')\text{-H}$		

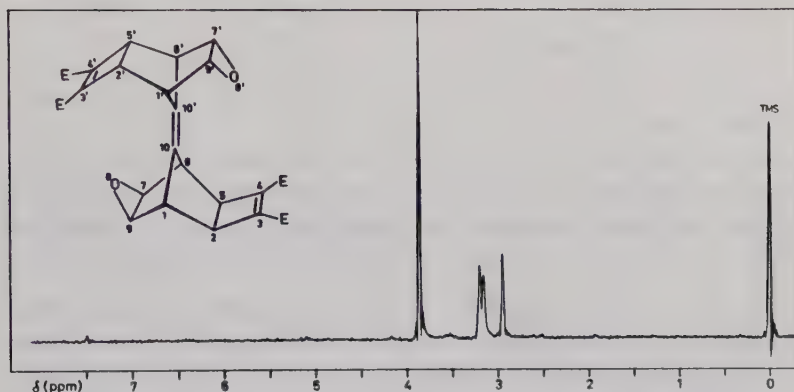


Abb. 21 ^1H -NMR-Spektrum von 70 in CDCl_3 (60 MHz).

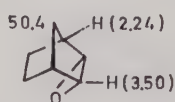
$\delta = 3.87$ s	OCH_3	$\delta = 3.16$ m	$1(6,1',6')\text{-H}^{\text{a})}$
3.20 m	$7(9,7',9')\text{-H}^{\text{a})}$	2.95 s	$2(5,2',5')\text{-H}$

an Persäure bleibt die Oxidation auf der Stufe von 70 stehen. Die sterisch abgeschirmte zentrale Doppelbindung wird offensichtlich nicht angegriffen.

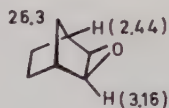
Die ^1H -NMR-Spektren (Abb. 19 - 21) belegen die zugewiesenen Strukturen. Von den Cyclobuten-Singulets in Abb. 19 wird das bei 2.60 entsprechend der Ausgangsverbindung 16 ($2(5)\text{-H}$: $\delta = 2.57$) $2'(5')\text{-H}$ zugeordnet. Das Signal bei $\delta = 3.02$ hat die typische Pseudotriplettstruktur von Norbornen-Brückenkopf-Wasserstoff-Atomen. Die Zuordnung der Protonen von 68 (Abb. 20) erfolgt auf Grund von C/H- und H/H-Entkopplungsexperimenten. Die endo- bzw. exo-Stellung der Epoxide in 67 und 68 ist sowohl durch die chemische Verschiebung von $1(6)\text{-}$ und $7(9)\text{-H}$ als auch durch die Signalforn der Epoxid-

a) Zuordnung vertauschbar.

protonen angezeigt. Wie auch bei den Modellverbindungen 71 (84) und 72 (85) liegen bei endo-Struktur die Epoxid-Protonen bei niedrigerem und die benachbarten Brückenkopf-H-Atome bei höherem Feld als bei der exo-Struktur. Außerdem ist



71



72

das $AA'XX'$ -Signal der Epoxid-Protonen wesentlich schmäler als bei der endo-Struktur (86). Die exo-Struktur ist auch durch die Röntgenstrukturanalyse [‡] von 68 bestätigt.

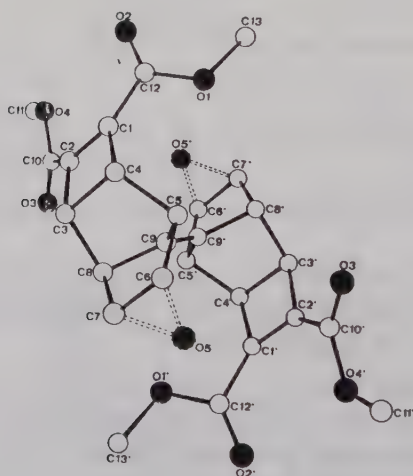
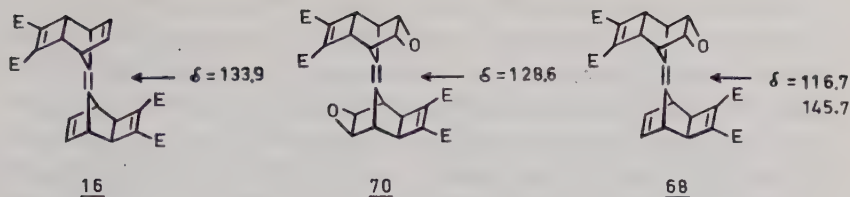


Abb. 22 ORTEP-Zeichnung von 68 (Die Nummerierung der Atome im Bild entspricht nicht der Nomenklatur.).

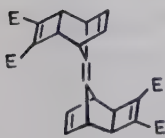
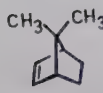
[‡] Kristalldaten: $a = 9.833(1)$, $b = 8.980(1)$, $c = 13.160(2)$ Å, $\beta = 106.003(7)^\circ$, $d_{\text{ber}} = 1.428 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $V = 1116.95 \text{ Å}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, Nonius Diffraktometer CAD-4; Nickel-Filter; $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ Å}$, gem. Reflexe: 2066, davon unbeobachtet: 448, $R = 0.061$, $R_w = 0.125$ (Dr. G.H. Krüger, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr).



Bemerkenswert im ^{13}C -NMR-Spektrum von 68 ist die starke "Polarisierung" (87) der zentralen Doppelbindung. Der starke Anisotropieeffekt des exo-Epoxidrings auf C-7 des Norbornengerüsts (88) (vgl. auch 71 und 72, S.42) ist keine hinreichende Erklärung, wie ein Vergleich mit den Daten von 16 und 70 deutlich macht.

Die Fraktion von 68 ist nach der ersten Chromatographie noch zu ca. 5% mit einer Substanz verunreinigt, die sich durch Bestrahlen ($\lambda > 280 \text{ nm}$) dieser Fraktion und anschließender Chromatographie auf ca. 50% anreichern läßt (68 ist photolabil; s. Kap. 2.4.3). Diese Substanz zeigt im ^1H -NMR-Spektrum keine olefinischen Protonen. Das Massenspektrum weist einen Massenpeak von 496 (M^+) auf. Diese Befunde lassen sich gut mit der Struktur 69 (S.39) vereinbaren.

Tab. 4: Produktverhältnisse exo/endo bei der Epoxidierung von Norbornenderivaten

Edukt	exo	endo	Literatur
	99.5	0.5	(89)
	88	12	
	36	64	(84)
	8	92	(89)

Etwas überraschend war für uns das große endo/exo-Verhältnis bei den Monoepoxiden von 12:88. Die Epoxidierung von Norbornenen erfolgt gemeinhin von der exo-Seite (89,90). Bei starker sterischer Behinderung des exo-Angriffs kann allerdings auch die endo-Addition bevorzugt werden (s. Tab. 4). Im Falle von 16 geht die Behinderung wohl von den gegenüberliegenden Estergruppen aus und ist somit ein weiteres Beispiel eines "long range" sterischen Effekts (91).

2.3.2 Hydrierung von 16

Die Norbornendoppelbindungen in 16 lassen sich über Palladium auf Calciumcarbonat 10% Pd selektiv zu 74 hydrieren.

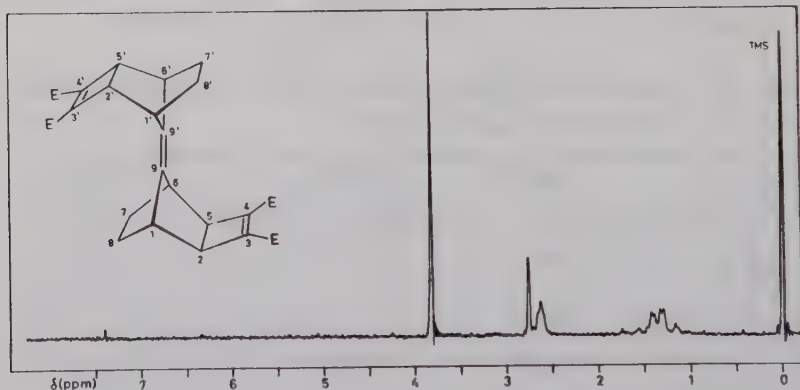
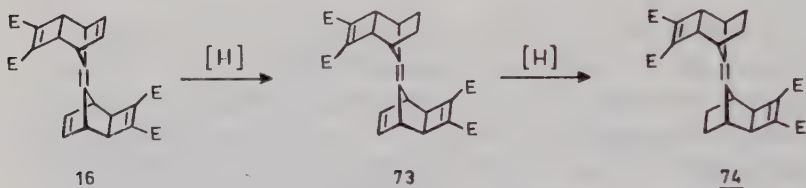


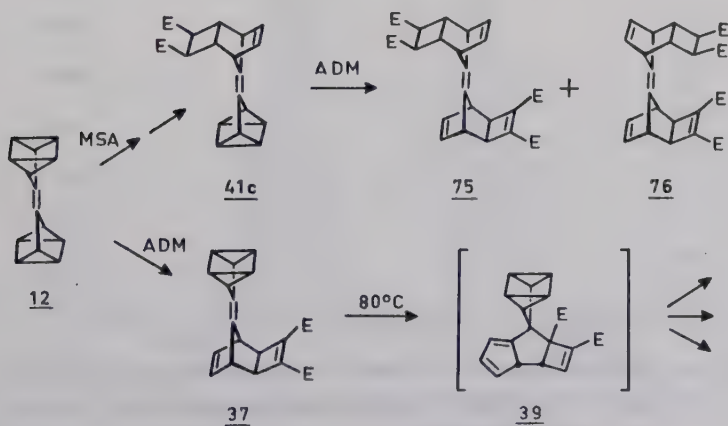
Abb. 23 ^1H -NMR-Spektrum von 74 in CDCl_3 (60 MHz).

$\delta = 3.81$	s	OCH_3	$\delta = 2.60$	m	$1(6,1',6')\text{-H}$
2.72	s	$2(5,2',5')\text{-H}$	$1.6\text{-}1.1$	m	8H

Im DC sind die R_F -Unterschiede zwischen 16 und 74 schon so gering, daß auf die Isolierung des dazwischenliegenden Monohydrierungsproduktes 73 verzichtet wurde. 74 fällt aus Methanol in farblosen Kristallen aus. Das ^1H -NMR- und das UV-Spektrum von 74 stehen in guter Übereinstimmung mit den Daten von EBERBACH (57). Den Beweis, daß die zentrale Doppelbindung in 74 erhalten bleibt und nicht auch hydriert wird, erbringen das Massenspektrum ($M^+ = 468$) und das ^{13}C -Spektrum.

2.3.3 Darstellung von 75 und 76

Die Darstellung der an C-3 und C-4 hydrierten Modellverbindung 75 läßt sich nicht durch selektive Hydrierung der esterdisubstituierten Doppelbindung von 16 bewerkstelligen. Eine gezielte Synthese von 75 sollte die Addition von MSA an 37 oder die Addition von ADM an 41c ermöglichen. Der bequemere Weg über 37 ist jedoch nicht gangbar, da 37 unter den Additionsbedingungen von MSA (80°C) bereits die Cope-Umlagerung zu 39 eingeht (s. Kap.2.5.1). Daher wird an das thermisch stabilere 41c (Kap.2.2.2.2, S.27) in rückfließendem Toluol (111°C) ADM addiert. In insgesamt 72% Ausbeute werden zwei Additionsprodukte 75 und 76 im Verhältnis 1:2 erhalten (^1H -NMR-Kontrolle), die sich durch Kombination von Chromatographie und fraktionierter Kristallisation voneinander trennen lassen.



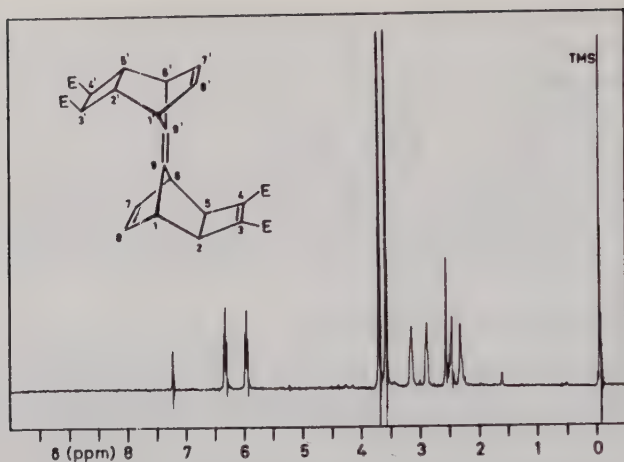


Abb. 24 ^1H -NMR-Spektrum von 75 in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.37$ m	7(8)-H	$\delta = 2.93$ m	1'(6')-H
6.02 m	7'(8')-H	2.62 s	2(5)-H
3.75 s	OCH_3	2.53 m	3'(4')-H
3.63 s	OCH_3	2.35 m	2'(5')-H
3.20 m	1(6)-H		

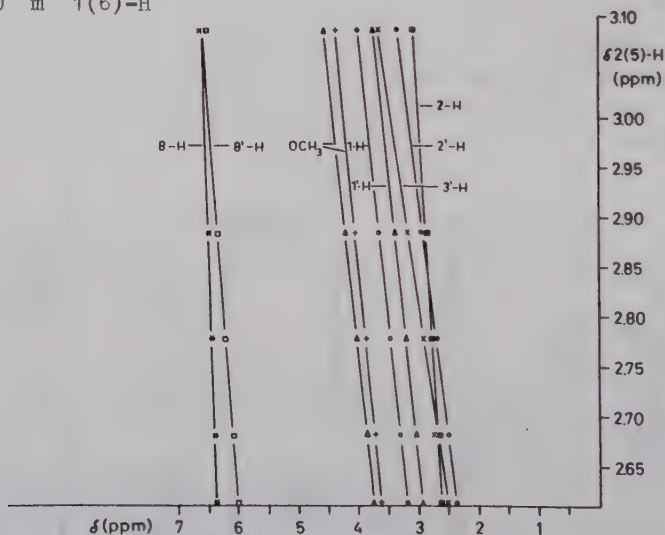


Abb. 25 Veränderung der ^1H -chem. Verschiebungen von 75 bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (Auftragung nach dem "Relativen Verfahren" (92)).

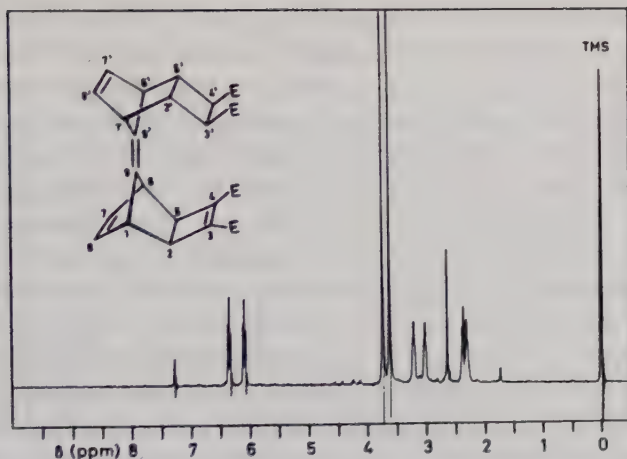


Abb. 26 ^1H -NMR-Spektrum von 76 in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.36$	m	7(8)-H	$\delta = 3.02$	m	1'(6')-H
6.10	m	7'(8')-H	2.63	s	2(5)-H
3.74	s	OCH_3	2.37	m	3'(4')-H
3.63	s	OCH_3	2.30	m	2'(5')-H
3.22	m	1(6)-H			

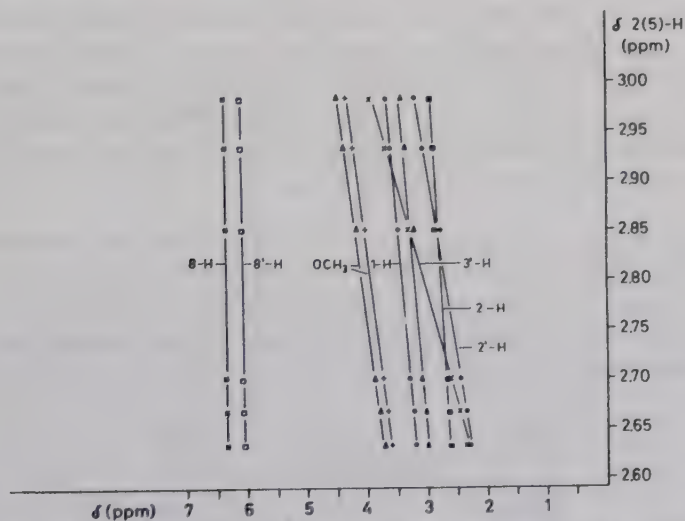


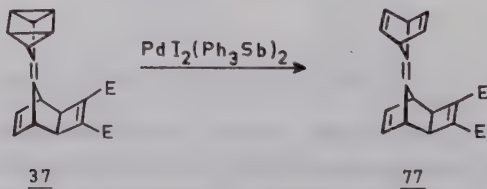
Abb. 27 Veränderung der ^1H -chem. Verschiebungen von 76 bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (Auftragung nach dem "Relativen Verfahren" (92)).

Wie schon bei den ADM-Bisaddukten 16 und 38 (Kap. 2.2.1, S.17) ist die syn/anti-Unterscheidung aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht möglich. Sie läßt sich aber mit Hilfe des paramagnetischen Verschiebungsreagenzes $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ treffen (93). Bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (Abb. 25 und 27) erfährt das Signal von 75 bei $\delta = 6.02$ eine wesentlich stärkere paramagnetische Verschiebung als das Signal bei 6.37, während sich die Lage der beiden olefinischen Signale von 76 kaum verändert. Außerdem ist bei 76 eine außerordentlich starke Beeinflussung des Signals bei 2.37 festzustellen. Diese Effekte lassen sich durch die jeweils gegenüberliegenden Estergruppen erklären und ermöglichen die Zuordnung der syn/anti-Strukturen und der olefinischen Signale. Die syn/anti-Zuordnung wurde nachträglich durch das Verhalten von 75 und 76 bei thermischer Belastung bestätigt (Kap. 2.5.4).

Diese Ergebnisse sind insofern überraschend, als hier erstmals die syn-Addition an ein Biquadricyclanyliden-Monoaddukt gegenüber der anti-Addition bevorzugt ist. Möglicherweise spielt hier die sterische Hinderung im Übergangszustand, der bei der Bishomo-dien-Addition noch Reaktandcharakter besitzen sollte, eine untergeordnete Rolle, sodaß elektrostatische Wechselwirkungen für die Produktbildung wirksam werden. Solch eine "sterische Anziehung" (94) kann ihre Ursachen zum einem in sekundären Orbitalwechselwirkungen und zum anderen in Wechselwirkungen zwischen den im Übergangszustand auftretenden Dipolen haben.

2.3.4 Darstellung von 77

Als Modell für die photochemische $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition in 68 (Kap. 2.4.3) stellten wir noch das leicht zugängliche 77 dar. Dazu wird 37 mit $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ (95) bei 40°C in Chlo-



roform gerührt. Der Katalysator wird chromatographisch abgetrennt. Aus Methanol erhält man quantitativ 77 in farblosen Kristallen, die sich ähnlich 37 beim Stehen bei Raumtemperatur gelb verfärben. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die tiefe Lage der olefinischen Norbornadien-Protonen typisch (17). Das Pseudoquintett bei $\delta = 3.79$ fällt zufällig mit den Ester-signalen zusammen.

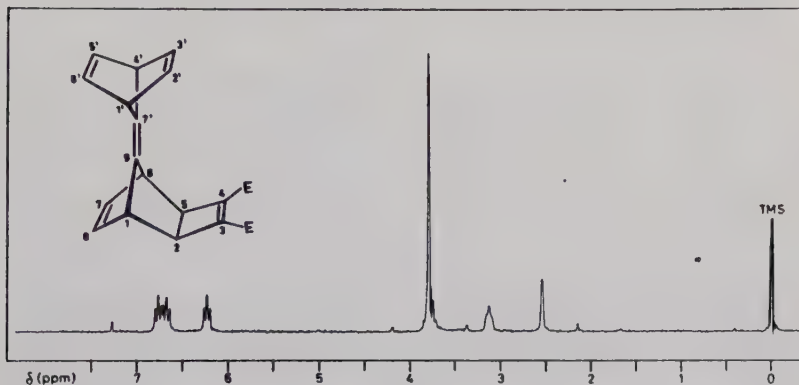


Abb. 28 ^1H -NMR-Spektrum von 77 in CDCl_3 (60 MHz).

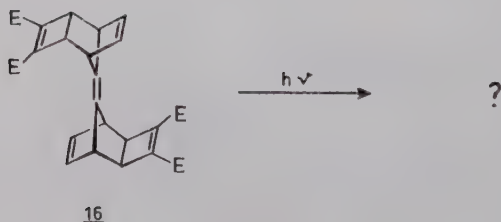
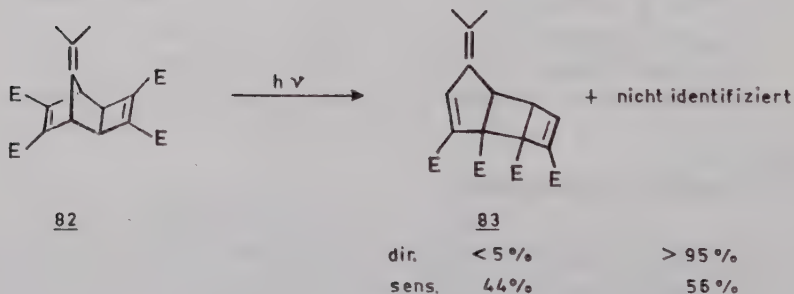
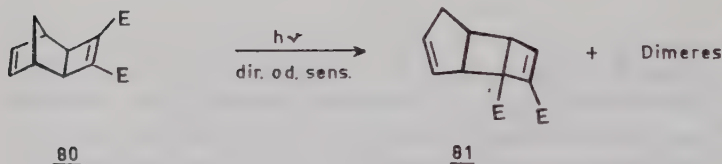
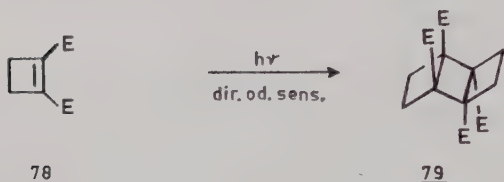
$\delta = 6.77$	m	$2'(3')\text{-H}^{\text{a}}$	$\delta = 3.79$	m	$\text{OCH}_3, 1'(4')\text{-H}$
6.68	m	$5'(6')\text{-H}^{\text{a}}$	3.13	m	$1(6)\text{-H}$
6.23	m	$7(8)\text{-H}$	2.55	s	$2(5)\text{-H}$

a) Zuordnung vertauschbar.

2.4 Belichtung von 9-Methylen-exo-tricyclo [4.2.1.0^{2,5}]nona-

3,7-dien-Derivaten

Der Vergleich des photochemischen Verhaltens der Verbindungen 78, 80 und 82 macht einmal mehr deutlich, wie die Einführung zusätzlicher Chromophore, wenngleich durch ein oder mehrere C-Atome isoliert, das Verhalten eines Moleküls bei Lichtanregung grundlegend verändert. Dimerisierung (zu 79) ist der

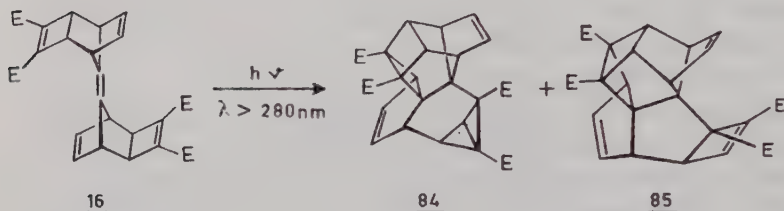


einzigste Prozeß, der bei der photochemischen Anregung von 78 beobachtet wird (96). In dem in unserem Arbeitskreis untersuchten Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Gerüst (57,97,98) zeigt sich die Wechselwirkung der räumlich isolierten Chromophore im angeregten Zustand in außergewöhnlichen UV-Spektren und in den PE-spektroskopischen Daten. Damit ändert sich auch das photochemische Verhalten. Bei direkter und sensibilisierter Belichtung von 80 werden als Primärprodukte das Isomere 81 - das Produkt einer formalen Cope-Umlagerung - und ein Dimeres im Verhältnis ca. 2:1 gefunden (57). Die Einführung der Isopropyliden-Gruppe in 82 verändert zwar das Elektronenspektrum kaum, bei direkter Belichtung wird aber das bei sensibilisierter Anregung zu ca. 50 Prozent entstehende Photo-Cope-Produkt 83 nur noch in sehr geringer Ausbeute (<5 Prozent) gefunden (45). Dimere werden auch bei gleichen Konzentrationsverhältnissen wie bei 80 weder nach sensibilisierter noch nach direkter Belichtung gebildet. Diese Befunde lassen zumindest für die direkte Belichtung auf einen neuen Reaktionsweg schließen, der jedoch auf Grund der photochemischen und/oder thermischen Instabilität der Primärprodukte nicht klar beschrieben werden kann. Auch in diesem Zusammenhang ist natürlich die Photochemie von 16, dem "Dimeren" von 82, von Interesse, zumal die direkte Belichtung von 16 nach ersten Versuchen von H.BINGMANN (43) ein einheitliches Produkt in ca. 75 Prozent Ausbeute ergibt, dessen Struktur in meiner Diplomarbeit (19) aufgeklärt wurde.

2.4.1 Direkte Belichtung von 16

Analog den Verbindungen 80 ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 267 \text{ nm}$ (1970)) und 82 ($\epsilon_{265} = 3000$) läßt sich 16 ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 264 \text{ nm}$ (3750)) mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 280 \text{ nm}$ (Pyrex-Filter) ausreichend wirksam anregen. Dazu wird 16 in einer ca. 10^{-3} mol., Stickstoff-gesättigten Acetonitril-Lösung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bei 0°C Außenkühlung bestrahlt. Die Reaktion wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nur die Signale von 16 und 84 sind zu sehen. Auch im DC sind neben wenig Polymeren keine unterschiedlich laufenden Produkte zu sehen. Um 84 von den

entstandenen Polymeren abzutrennen, wird das Rohgemisch an Kieselgel chromatographiert. Aus Methanol kristallisiert 84 (75% Ausbeute) in Form farbloser, blättchenförmiger Kristalle, die licht- und luftunempfindlich sind und bei 170°C unzersetzt schmelzen. Der Stukturbeweis wird in Kap. 2.4.1.1 geführt. Aus der Mutterlauge fallen nach Einengen noch 8 Pro-



zent 85 als farblose Kristalle aus. Diese Verbindung, die auch bei der Thermolyse von 16 entsteht, wird in Kap. 2.5.2 eingehender beschrieben.

In Perchlourethylen ist 84 bei 170°C mindestens 4 h stabil. Dies ist insofern Überraschend, als in 84 eine 1,4-dicarbo-methoxy-substituierte Bicyclo[2.2.0]hexan-Einheit vorliegt, die sich normalerweise zwischen 20° und 100°C zu einem 1,5-Hexadien öffnet (99,100). Das ungewöhnliche Verhalten dieser Einheit in 84 resultiert wahrscheinlich aus der starken Verkantung des Bicyclo[2.2.0]-Systems, die eine für den Übergangszustand günstige hyperkonjugative Wechselwirkung des 1,4-Diradikals über die σ -Bindungen verhindert (101,102). Auch der Bicyclobutanring in 84 ist bemerkenswert stabil. Weder mit AgBF_4 (bis 160°C) noch mit J_2 (20°C) tritt eine Bicyclobutan-Butadien-Isomerisierung (103,104) ein, was dem Einfluß der beiden Esterreste (105) und zusätzlich wohl auch sterischen Faktoren zuzuschreiben ist.

Um mehr Informationen bezüglich des Verlaufs der Isomerisierung von 16 zu gewinnen, untersuchten wir die Abhängigkeit der Photolyse vom Lösungsmittel, von der Temperatur und

von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes. 84 wird in Acetonitril und Methylenchlorid bei Anregung mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 280$ nm (Pyrex-Filter) in Ausbeuten von ca. 75 Prozent gebildet. In Methanol sinkt die Ausbeute auf 60 Prozent, ohne daß neben Polymeren andere Isomere oder Additionsprodukte gefunden werden. Sowohl in einem mit flüssigem Stickstoff (-196°C) gekühlten Glas aus 2-Methyl-tetrahydrofuran (Belichtungsversuch 5) als auch bei -20°C in CDCl_3 (19) läßt sich 16 in vergleichbaren Ausbeuten zu 84 photolysieren. Damit ist ein thermisch aktivierter Zwischenprozeß auf dem Weg von angeregtem 16 zu 84 unwahrscheinlich.

Sauerstoff, sicherlich ein effizienter Triplett-Quencher (106), verändert weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Ausbeute an 84 (Belichtungsversuch 2). Wenn auch dieser Befund bezüglich der Multiplizität des angeregten Zustands keine eindeutigen Aussagen zuläßt, zeigt er immerhin, daß ein mögliches Zwischenprodukt nicht sehr oxidationsempfindlich ist.

Bei der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda \sim 360$ nm ist 16, wie nach dem UV-Spektrum ($\epsilon_{360} = 0$) erwartet, photostabil. Mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm (Pyrex-Filter) läßt sich 16 am günstigsten anregen. Die Lichtstabilität des Photoproduktes 84 ist bei diesen Wellenlängen gewährleistet, wie ein Kontrollversuch (Belichtungsversuch 10) zeigt: Bei gleichen Bestrahlungs- und Aufarbeitungsbedingungen wie bei der Belichtung von 16 (Belichtungsversuch 1) werden bei der Belichtung von 84 98 Prozent des Ausgangsmaterials zurückisoliert. Dieser Kontrollversuch zeigt auch, daß unter den Aufarbeitungsbedingungen (Entfernen des Lösungsmittels, Säulenchromatographie usw.) maximal 2 Prozent Substanz verloren gehen können. Bei der Bestrahlung von 16 mit dem Vycor-gefilterten Licht eines Quecksilber-Niederdruckbrenners ($\lambda = 254$ nm) beträgt die Ausbeute an 84 bei 85% Umsatz nur noch 47% (Belichtungsversuch 4). Der entsprechende Kontrollversuch (Belichtungsversuch 11) belegt, daß 84 unter genau diesen Bestrahlungsbedingungen zu 35% polymerisiert. Neben der Photolabilität von 84 gibt es möglicherweise noch andere Gründe für die geringe Ausbeute an 84. Zumindest aber ist dieser Wellenlängen-

effekt eine Erklärung dafür, daß beim Tieftemperatur-Belichtungsversuch 5 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) die Ausbeute an 84 nur bei 60% liegt.

Während all diese Befunde gut mit einer direkten Photoumwandlung 16 zu 84 vereinbar sind, ergeben neuere Befunde (UV, HPLC und FT-NMR) Hinweise auf Zwischenprodukte. Diese werden aus Gründen der besseren Verständlichkeit erst in Kap. 2.4.1.3 diskutiert. Der Mechanismus dieser Photoisomerisierung ist Gegenstand von Kap. 2.4.7 .

2.4.1.1 Struktur von 84

Die Zuordnung der Struktur 84 für das Hauptprodukt der Photolyse von 16 basiert auf folgenden Befunden:

Laut Massenspektrum ist 84 isomer mit 16. Das für Ester typische Zerfallsmuster läßt keine Rückschlüsse auf die carbocyclische Struktur zu.

Das UV-Spektrum weist kein für isolierte bzw. 1,5-hyperkonjugierte Cyclobutendiester typisches Maximum (Schulter) bei 230-240 nm bzw. 260-270 nm (57), sondern nur Endabsorption ($\epsilon_{230 \text{ nm}} = 2700$) auf.

Im IR-Spektrum fehlt die 1630 cm^{-1} -Bande der Esterkonjugierten C=C -Doppelbindung von 16.

Die Diskussion der NMR-Spektren wird für 16 exemplarisch ausführlicher geführt. Prinzipiell gleichartige Kriterien gelten beim Strukturbeweis für 90(S. 79), 85(S.110) und 163(S. 122).

Während im 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum (Abb.29) noch die meisten Signale übereinander liegen und keine genaue Analyse zulassen, sind diese im 360 MHz -Spektrum weitgehend getrennt. In C_6D_6 (Abb.30/31) ist die Auftrennung noch günstiger als in CDCl_3 . Die Sequenzen der protonentragenden C-Atome werden durch Doppelresonanzexperimente ermittelt: In C_6D_6 werden die Absorptionsfrequenzen aller 12 Methinprotonen eingestrahlt und die resultierenden Spektren gemessen. Kontrollversuche in CDCl_3 bestätigen die getroffene Verknüpfung. Damit lassen sich zwei

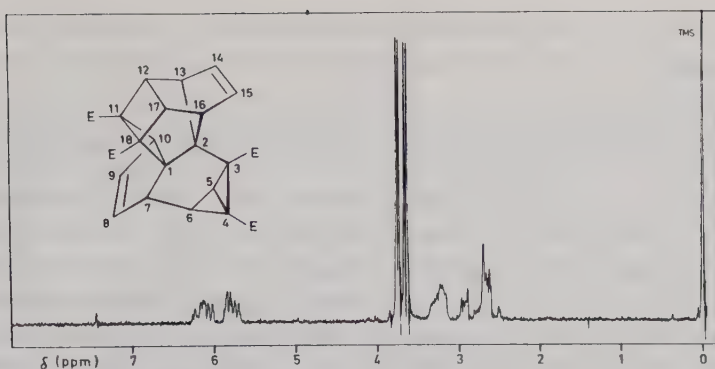


Abb. 29 ^1H -NMR-Spektrum von **84** in CDCl_3 (60 MHz).

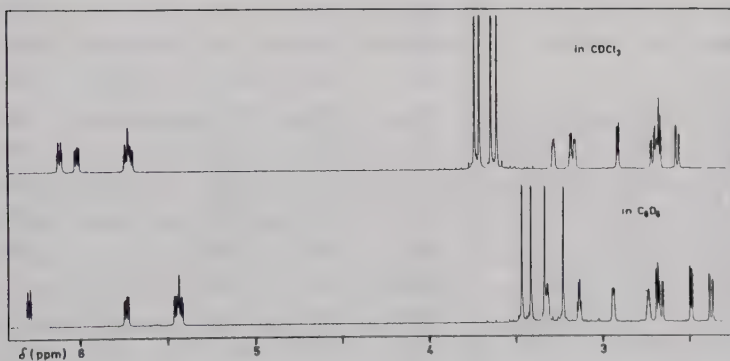


Abb. 30 ^1H -NMR-Spektrum von **84** in CDCl_3 und C_6D_6 (360 MHz).

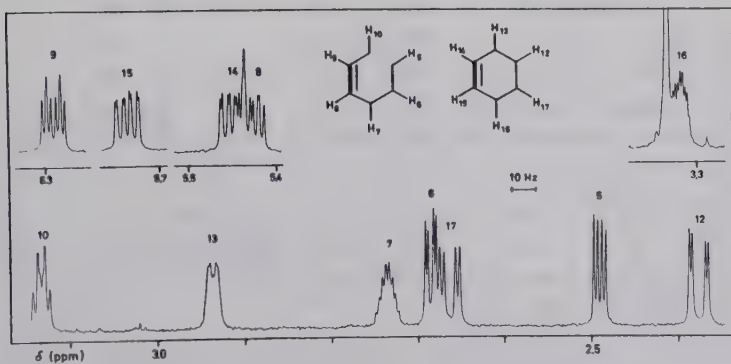


Abb. 31 ^1H -NMR-Spektrum von **84** in C_6D_6 (360 MHz).

Tab. 5: ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 84

in CDCl_3			in C_6D_6			Mult.	Zuordn.
$\delta^{13}\text{C}$	$^1J(\text{C-H})$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$^1J(\text{C-H})$	$\delta^1\text{H}$		
172.1	-	-	171.5	-	-	-	C=O
170.2	-	-	169.9	-	-	-	C=O
170.0	-	-	169.4	-	-	-	C=O
168.0	-	-	167.8	-	-	-	C=O
134.7	163	5.99	134.9	163	5.73	ddd	15
134.1	170	5.70	134.1	170	5.43	ddd	8
133.3	167	6.09	133.8	167	6.29	ddd	9
127.1	170	5.70	127.5	170	5.45	ddd	14
65.3	-	-	65.7	-	-	-	1 ^{a)}
60.4	-	-	60.7	-	-	-	18 ^{b)}
59.7	-	-	60.0	-	-	-	2 ^{a)}
57.6	-	-	58.2	-	-	-	3
55.6	149	3.26	56.0	147	3.32	m	16
52.2	147	3.71	51.6	147	3.47	s	OCH_3
51.6	147	3.68	51.1	147	3.42	s	OCH_3
51.5	147	3.61	51.0	147	3.33	s	OCH_3
51.4	147	3.58	50.9	147	3.24	s	OCH_3
49.1	149	3.14	49.4	147	2.94	m	13
47.9	143	3.17	48.4	142	3.13	m	10
46.3	156	2.68	46.8	156	2.66	dd	17
46.1	-	-	46.4	-	-	-	11 ^{b)}
44.6	160	2.89	45.0	156	2.69	dd	6
41.9	158	2.55	42.3	156	2.38	dd	12
39.1	138	2.67	39.7	136	2.73	m	7
24.8	206	2.67	24.6	207	2.49	dd	5
19.6	-	-	20.0	-	-	-	4

$J_{5,6} = 3$, $J_{5,7} = 1.5$, $J_{6,7} = 1$, $J_{7,8} = 2.5$, $J_{7,9} = 1.5$, $J_{8,9} = 5.5$, $J_{8,10} = 2$, $J_{9,10} = 1.5$, $J_{12,13} = 1$, $J_{12,17} = 7$, $J_{13,14} = 3$, $J_{13,15} < 1$, $J_{14,15} = 5.5$, $J_{14,16} < 1$, $J_{15,16} = 3$, $J_{16,17} = 1.5$ Hz.

siehe auch Abb. 33, S. 58

a), b)

Zuordnung vertauschbar.

durch quartäre C-Atome voneinander getrennte Struktureinheiten formulieren (s. Abb. 31). Bei der zweiten Sequenz sind prinzipiell zwei Anordnungen möglich (im und gegen den Uhrzeigersinn). Auf Grund der unterschiedlichen Diederwinkel am Modell $\angle_{12-H,13-H}$ von 70° bzw. $\angle_{16-H,17-H}$ von 60° und der unterschiedlichen Kopplungskonstanten von 1 bzw. 1.5 Hz wird nach KARPLUS (107) die in Tab. 5 gegebene Zuordnung getroffen. Der Unterschied in den Winkeln und in den Kopplungskonstanten ist allerdings so gering, daß diese Zuordnung nur als wahrscheinlich gelten kann. Die Entscheidung, ob in C_6D_6 sich das Proton mit $\delta = 2.49$ ($J_{5,7} = 1.5$ Hz) oder mit $\delta = 2.69$ ($J_{5,6} = 1$ Hz) neben dem Proton an C-7 mit $\delta = 2.73$ befindet, läßt sich an Hand der 1H -NMR-Daten nicht treffen. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren (nachstehend) wird aber klar, daß C-5 als Bicyclobutanbrückenkopf das letzte Glied dieser Sequenz sein muß und C-7 mit C-6 verknüpft ist.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 84 weist 26 verschiedene C-Atome aus; davon sind nur noch acht - vier Ester-carbonyl- und vier H-substituierte C-Atome - sp^2 -hybridisiert. Die großen δ -Werte der Ester-carbonyl-C-Atome weisen auf den Verlust der C=C - Konjugation hin (108) (vgl. UV, IR). Daneben liegen noch - wie in 16 - sechs quartäre, jetzt sp^3 -hybridisierte C-Atome vor. Die Verknüpfung der tertiären C-Atome mit den Protonen

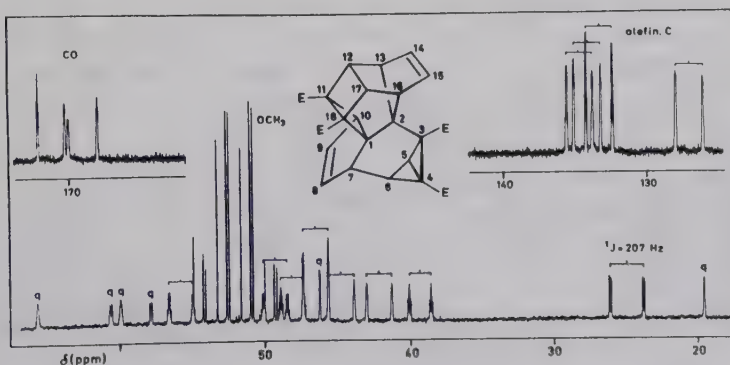


Abb. 32 Unentkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von 84 in $CDCl_3$ (90.5 MHz).

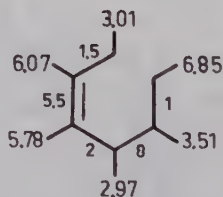
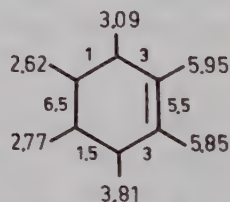
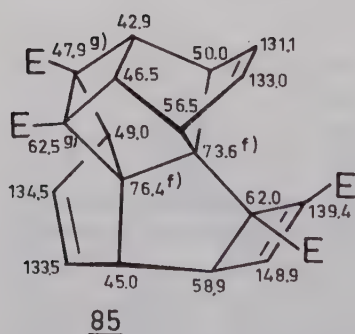
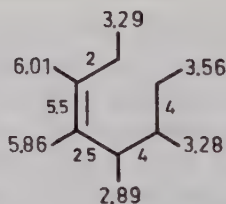
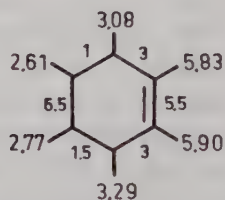
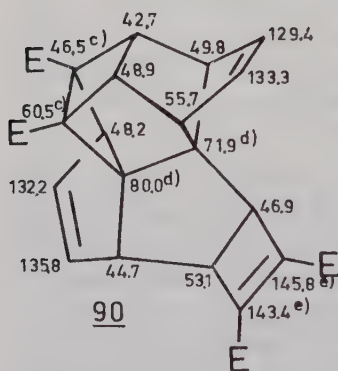
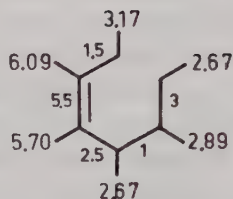
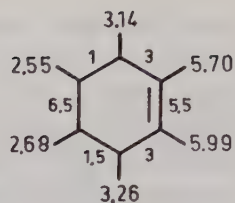
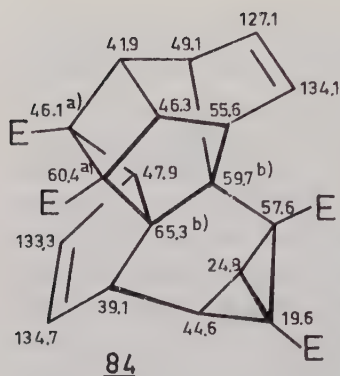


Abb. 33 ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 84, 90 und 85 ($\delta(\text{ppm})$, J (Hz), CDCl_3).

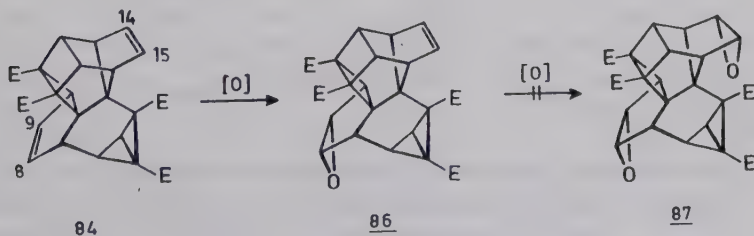
a) - f) Zuordnung vertauschbar.

geschieht über $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -selektive Entkopplungsexperimente. Einen wichtigen Strukturhinweis liefert das unentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 32, S. 57) mit der $^1\text{J}(\text{C}/\text{H})$ -Kopplungskonstanten von C-5 mit 207 Hz. Diese in dieser Größenordnung nur einmal auftretende Kopplungskonstante spricht für einen Bicyclobutanring (109), dessen zweiter Brückenkopf substituiert ist. Die Signale der quartären C-Atome bei 65.7 und 60.0 in C_6D_6 zeigen bei der selektiven Entkopplung beim Einstrahlen im Aliphatenbereich noch Triplettsstruktur, die wahrscheinlich von den residuellen Fernkopplungen mit den olefinischen Protonen herrührt. Daher werden diese Signale C-1 und C-2 zugeordnet. Durch Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren von 85 und 90 (S. 58), die kein Bicyclobutan-, aber noch das Bicyclo[2.2.0]hexan-Strukturelement mit gleicher Substitution aufweisen, werden die Signale von C-11 und C-18 zugeordnet.

Endgültig gesichert ist die Struktur 84 durch Vergleich der NMR-Daten mit 109 (s. S. 84), von welchem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt.

2.4.1.2 Epoxidierung von 84

Um weitere Informationen über Struktur und Reaktivität von 84 zu erhalten, epoxidierten wir 84 in heterogen gepuffertem Methylenchlorid mit überschüssiger m-Chlorperbenzoesäure. Von den theoretisch möglichen vier Monoepoxiden und vier Bisepoxiden wird neben Ausgangsmaterial (13%) nur ein Monoepoxid (33%) isoliert. Der Rest ist polymer. Das Monoepoxid läßt sich chromatographisch abtrennen und kristallisiert aus Methanol in farblosen Blättchen. Die Struktur 86 basiert primär auf dem



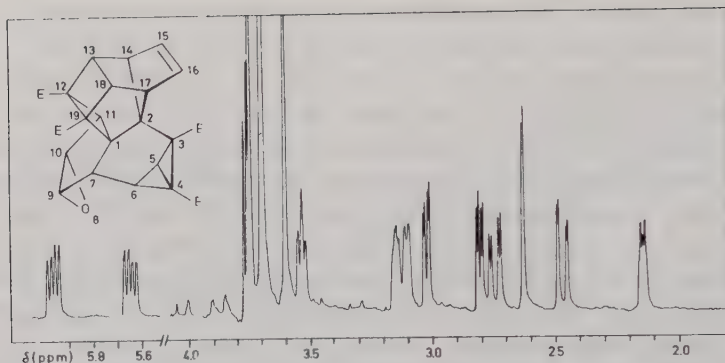


Abb. 34 ^1H -NMR-Spektrum von 86 in CDCl_3 (180 MHz).

$\delta = 5.97$	dd	16-H	$\delta = 3.10$	m	14-H
5.65	dd	15-H	3.02	dd	6-H
3.76	d	10-H	2.80	dd	5-H
3.73	s	1 OCH_3	2.74	dd	18-H
3.68	s	2 OCH_3	2.63	s(br)	11-H
3.58	s	1 OCH_3	2.47	dd	13-H
3.53	m	8-H	2.14	m	7-H
3.15	m	17-H			

$J_{5,6} = 3$, $J_{5,7} = 1.5$, $J_{6,7} = 1$, $J_{7,8} = 2$, $J_{8,10} = 2.5$, $J_{8,11} = 1$, $J_{13,14} = 1$, $J_{13,18} = 7$, $J_{14,15} = 3$, $J_{15,16} = 5.5$, $J_{16,17} = 3$, $J_{17,18} = 1.5$ Hz.

^1H -NMR-Spektrum und Entkopplungsexperimenten. Die Protonen des geschlossenen Ringes von Methin-C-Atomen (vgl. Abb. 33) zeigen gleiche Kopplungskonstanten und fast gleiche (maximale Differenz: 0.11 ppm) chem. Verschiebungen wie in 84. Die Doppelbindung $\text{C}(8)=\text{C}(9)$ in 84 muß also epoxidiert worden sein. Die Stellung des Epoxidringes nach "unten" ergibt sich aus den Kopplungskonstanten $J_{10,11} < 0.5$ Hz und $J_{7,8} = 2$ Hz bei Diederwinkeln $\angle 10\text{-H}, 11\text{-H}$ von 110° und $\angle 7\text{-H}, 8\text{-H}$ von 15° (107°)[‡] (am Modell gemessen).

[‡] Zum Vergleich: Für die Anordnung des Epoxidringes nach "oben" werden am Modell die Diederwinkel $\angle 10\text{-H}, 11\text{-H}$ von 35° und $\angle 7\text{-H}, 8\text{-H}$ von 80° gemessen.

Die Regio- und Stereospezifität der Epoxidierung von 84 läßt sich an Hand von Modellen leicht verstehen. Die Doppelbindung C(8)=C(9) in 84 wird von der "oberen" Seite durch die Methoxycarbonylgruppe an C-11 und C-18 und die Doppelbindung C(14)=C(15) wird von der "exo"-Seite der Norbornen-Teilstruktur (vgl. S. 43) durch die Methoxycarbonylgruppe an C-3 sterisch wirksam abgeschirmt, so daß auch 86 nicht zu 87 weiteroxidiert wird.

2.4.1.3 Nachweise und Struktur von Zwischenprodukten

Für das Vorhandensein von Zwischenprodukten bei der Photolyse von 16 zu 84 und 85 gibt es folgende Hinweise:

a) Bei der UV-Kinetik von 16 (Abb. 35) fällt auf, daß bei monochromatischer Einstrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 302$ nm weder ein isosbestischer Punkt auftritt noch die Absorption kontinuierlich abnimmt, wie es nach den UV-Spektren der Produkte 84 und 85 bei einem einstufigen Prozeß zu erwarten wäre. Vielmehr nimmt die Absorption im längerwelligen Bereich von 310 bis 400 nm und bei Wellenlängen < 280 nm zu. Da diese Zunahme nicht von den endgültigen Photoprodukten 84 und 85 herrühren kann, müssen ein oder mehrere stärker absorbierende Zwischen- oder Nebenprodukte entstehen. Bei der weiteren Be-

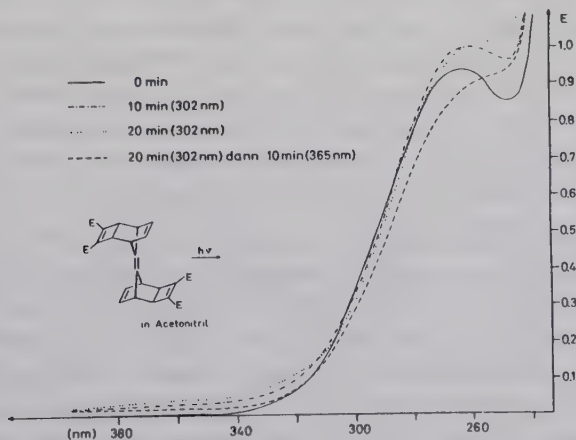


Abb. 35 UV-Kinetik von 16.

strahlung dieser Photolysemischung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ (Abb. 35) verringert sich die Absorption, ein Hinweis darauf, daß diese Zwischen- oder Nebenprodukte (im Gegensatz zu 16) bei dieser Wellenlänge photolabil sind. Bei der Belichtung von 16 in einem Glas aus Ether und Ethanol (1:2) bei -190°C wird der gleiche Verlauf der UV-Kinetik beobachtet.

b) Die Frage, ob es sich bei den langwellig absorbierenden Produkten, die wir bei der UV-Kinetik beobachten, um Zwischen- oder Nebenprodukte handelt, läßt sich durch die Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)-Analyse beantworten. Dazu werden die Photolyseprodukte an "reversed phase" -Material mit Methanol/Wasser (60:40) getrennt. Die Kontrolle erfolgt UV-spektroskopisch bei $\lambda = 230 \text{ nm}$. Bei "stop flow" kann das UV-Spektrum der jeweiligen Fraktion aufgenommen werden.

Schon nach kleinsten Umsätzen (Abb. 36) sind neben Edukt C drei neue Produkte zu sehen. Produkt A hat die gleiche Retentionszeit wie 84 und 85, das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption. Produkt B ist unbekannt. Bei Bestrahlung der Photolysemischung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 360 \text{ nm}$ nimmt der Anteil von A auf Kosten von B deutlich zu, während C und D unverändert bleiben. Das UV-Spektrum von B (Abb. 37) hat eine langwellige Schulter bis über 380 nm und ein Maximum bei 262 nm . Damit wird wahrscheinlich, daß das stark absorbierende Produkt, das wir bei der UV-Kinetik beobachten, kein Nebenprodukt, sondern Zwischenprodukt ist. Produkt D hat die gleiche Retentionszeit wie 88, ein Produkt, das auch bei der sensibilisierten Bestrahlung entsteht (s. Kap. 2.4.2). Das strukturlose UV-Spektrum von D steht ebenfalls mit der Struktur von 88 im Einklang.

Das HPLC-Chromatogramm der Pyrex-Bestrahlung ($\lambda > 280 \text{ nm}$) macht deutlich, warum das Zwischenprodukt B früher (19,43,110) nicht gesehen wurde. Offensichtlich reagieren die Zwischenprodukte unter dem Lichteinfluß der langwelligen Emissionslinien des Hg-Hochdruckbrenners derart schnell, daß die bei monochromatischer Bestrahlung ($\lambda = 302 \text{ nm}$) ohnehin schon geringe Stationärkonzentration an Zwischenprodukten (aus der UV-Kinetik abgeschätzt: ca. 5% des Ausgangsprodukts) noch wesent-

lich kleiner ausfällt. Bei 360 nm ist 16, wie der Kontrollversuch belegt, im gleichen Zeitraum photostabil.

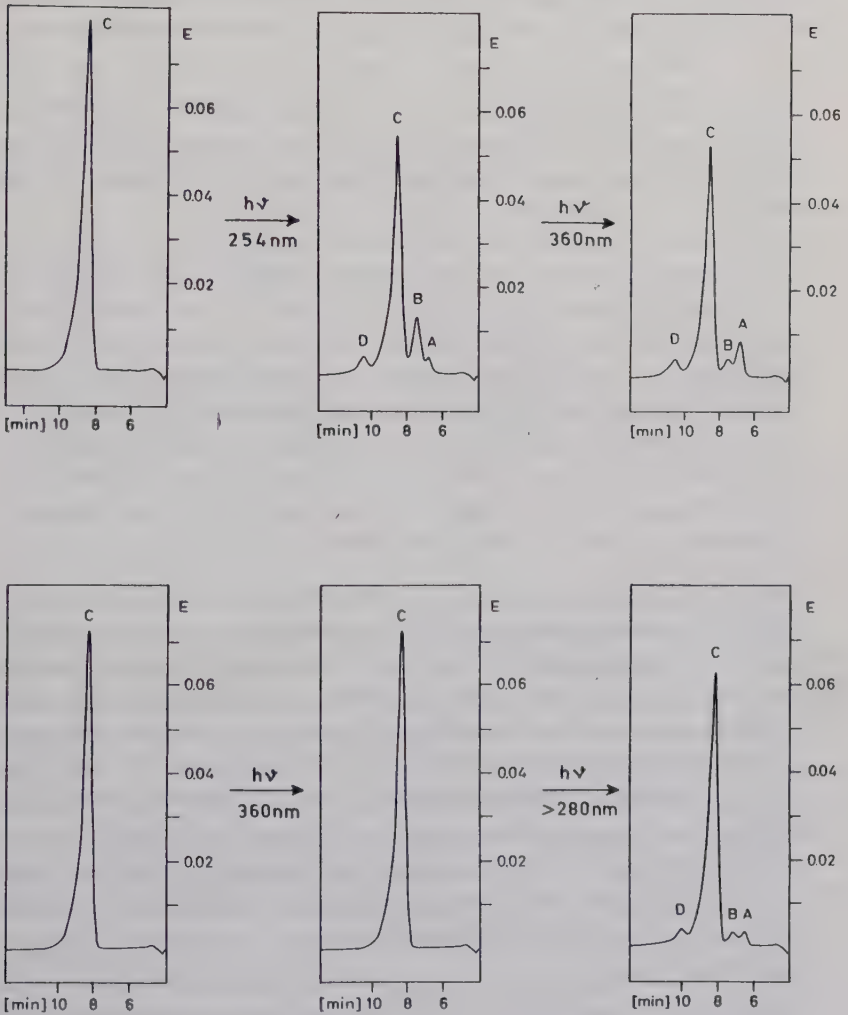


Abb. 36 HPLC-Verfolgung der Photoreaktion von 16 (C)

c) Zur Bestätigung dieser Befunde wurde noch ein ^1H -NMR-Versuch durchgeführt. Bei der ^1H -NMR-Kontrolle der Bestrahlung von 16 ($\lambda > 280 \text{ nm}$) mit der CW-Technik sind neben dem Ausgangsmaterial nur die Signale von 84 zu erkennen (19), bei monochromatischer Belichtung ($\lambda = 302 \text{ nm}$) sollten sich mit der FT-Technik auch die geringen Mengen an Zwischenprodukten erkennen lassen.

20 mg 16 werden in CDCl_3 acht Stunden mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 302 \text{ nm}$ (bandpass 9.5) im NMR-Röhrchen bestrahlt. Neben den sehr intensiven Signalen, ^{13}C -Satelliten und Seitenbanden von 16 sind deutlich neue Signale (s. Tab. 6, S. 68) zu erkennen. Schwach sind auch schon Signale von 84 und noch schwächer von 85 sowie das Singulett bei $\delta = 7.23$ von 88 und unbekannte Signale bei $\delta = 5.7, 5.95$ und 6.7 zu sehen. Beim Bestrahlen dieser Probe mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 360 \text{ nm}$ oder nach zwei Tagen Tageslicht verschwinden die neuen Signale, und die Signale von 84 und 85 werden deutlich intensiver (Standard: ^{13}C -Satelliten von 16). Das Singulett bei $\delta = 7.23$ von 88 ändert seine Intensität nicht. Damit ist noch einmal das Vorhandensein von Zwischenprodukten zwischen 16 und 84 bzw. 85 belegt, 88 dagegen entsteht direkt aus 16.

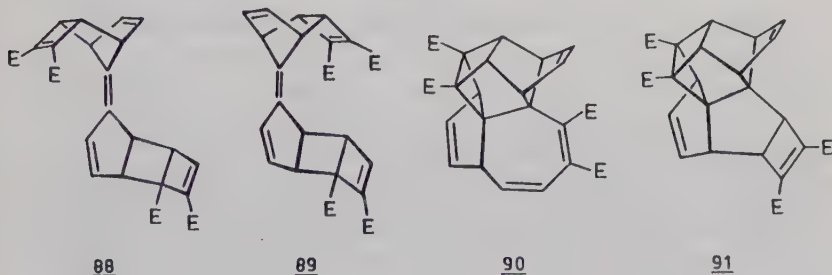
d) Bei der Bestrahlung von 16 in Glykolmonomethylether bei 120°C (Belichtungsversuch 6) lassen sich nur 14% 16, 14% 85 und 7% 84, insgesamt also nur 35% Isomere, isolieren. Bei gleichen Anregungsverhältnissen, aber bei Raumtemperatur, beträgt die Isomeren-Ausbeute mehr als 60%. Da 84 bei diesen Temperaturbedingungen stabil ist und die Thermolyse von 16 zu 85 nahezu quantitativ erfolgt (Kap. 2.5.2), ist dies ein Hinweis entweder auf ein Zwischenprodukt, das sich bei diesen Temperaturen zersetzt und nicht mehr weiter photolysiert wird, oder auf eine Zwischenstufe (Diradikal usw.), die je nach Temperatur stark unterschiedlich abreagiert.

Eine Isolierung der Zwischenprodukte nach präparativer HPLC-Trennung ist nicht möglich, da die Produkte beim Ausschütteln der Methanol/Wasser-Phase mit säurefreiem Methylenchlorid nach UV- (Abnahme der Absorption) und HPLC-Kontrolle (mindestens vier neue Peaks) weiterreagieren und polymerisieren. Eine

Isolierung nach Säulenchromatographie gelingt ebenfalls nicht. Auch nach geringen Umsätzen werden nur 16, 84 und 85 eluiert.

Nur in UV-Konzentration, wie zum Beispiel bei der FT- ^1H -NMR-Analyse, sind die Zwischenprodukte mehrere Stunden bei Raumtemperatur stabil. Nach 21 Tagen bei -20°C in CDCl_3 sind jedoch die Signale im ^1H -NMR-Spektrum verschwunden, ohne daß neue Signale (z.B. H-Verschiebungsprodukte) erkennbar wären.

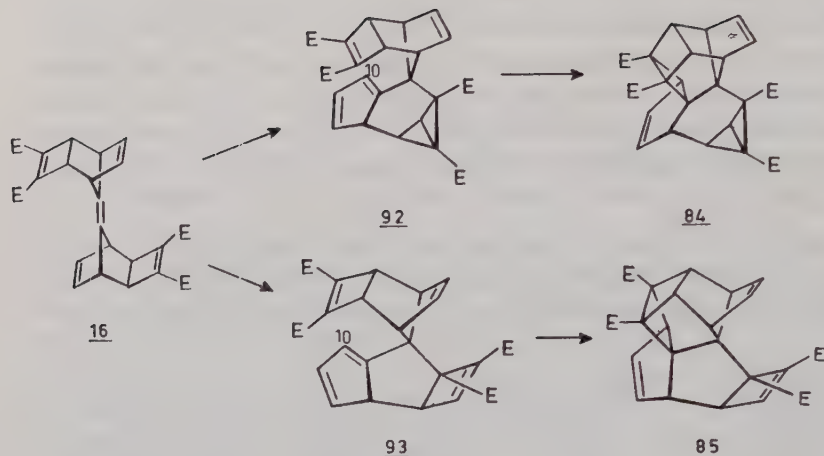
Da die auf verschiedenen anderen Wegen zugänglichen Isomeren von 16 wie 88 (Kap. 2.4.2), 89 (Kap. 2.4.4), 90 (Kap. 2.6) und 91 (Kap. 2.4.2) nach den UV-Spektren und den HPLC-Reten-



tionszeiten als Zwischenprodukte für 84 und 85 nicht in Frage kommen, nehmen wir zunächst einmal hypothetisch folgenden Mechanismus an: 16 reagiert in einer formalen $[\pi 2a + \pi 2a + \sigma 2s]$ -Photocycloaddition zu 92 und in einer formalen $[3,3]$ -Verschiebung (Cope-Umlagerung) zu 93. Diese beiden Produkte gehen dann bei weiterer Lichtanregung eine intramolekulare $[\pi 2s + \pi 2s]$ -Photocycloaddition zu 84 beziehungsweise 85 ein.

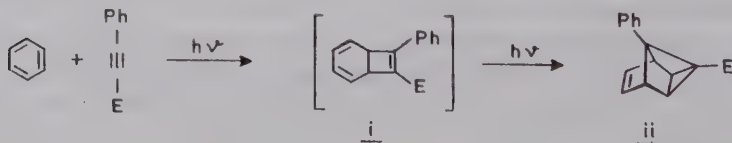
In der Literatur sind einige Beispiele bekannt, bei denen es nicht gelingt, die Zwischenprodukte zu isolieren, da deren $[2+2]$ -Folgereaktionen mit wesentlich größeren Quantenausbeuten verlaufen als die Primärphotolyse $\ddagger$.

$\ddagger$ siehe Fußnote auf S. 66.



Zum Beleg der vermuteten Zwischenstufen **92** und **93** wurde versucht, diese durch Addition von ADM an die Cyclopentadien-Einheit abzufangen (115). Dies gelingt jedoch nicht. Bei der Belichtung von **16** können weder bei Raumtemperatur in Acetonitril mit dem 10-fachen Überschuß an ADM (Belichtungsversuch 7) noch bei 80°C in ADM (Belichtungsversuch 8) Additionsprodukte isoliert werden. Es werden nur **84** und **85** gefunden. Dies wird allerdings bei Modellbetrachtungen verständlich, da der Angriff von ADM durch die Estergruppen in **92** und **93** erschwert wird und die erwarteten Diels-Alder-Addukte starke intramolekulare Spannungen aufweisen müssen.

⌘ (s. S. 65) Zum Beispiel wird bei der Photoaddition von Methylphenylpropiolat an Benzol **i** zwar als Zwischenprodukt eines Zwei-Photonen-Prozesses zu **ii** vermutet, kann aber nicht nachgewiesen werden (111). Solch ein Zwischenprodukt kann bei der Photoaddition von Phenylacetylen an Hexafluorbenzol isoliert werden (112). Weitere Beispiele schneller Folgephotolysen: (113,114).



Als zusätzliche, sterisch weniger anspruchsvolle Nachweisreaktion für die Cyclopentadieneinheit boten sich die Thiele-Kondensation mit Aldehyden und der Basen-katalysierte H/D-Austausch an. Bei der Zugabe von überschüssigem Benzaldehyd in 2-proz. methanolischer KOH-Lösung zu einem nicht vollständig umgesetzten Photolyseansatz ($\lambda = 254 \text{ nm}$) in Tetrahydrofuran tritt selbst nach mehrtägigem Rühren nicht die typische (116) Gelbfärbung von Benzofulvenen auf. Vielleicht liegt es daran, daß sich bei der notwendigen Einebnung des Cyclopentadienrings in 92 und 93 das Wasserstoffatom an C-10 und die gegenüberliegende Cyclobuten-Doppelbindung gegenseitig stark behindern.

Auch der Versuch (Belichtungsversuch 9), durch Bestrahlen von 16 in CH_3OD unter Basen-Katalyse Deuterium in den Cyclopentadienteil der Zwischenprodukte einzuführen, und so durch den Nachweis von Deuterium im Photoprodukt einen Hinweis auf die Zwischenprodukte zu erhalten, brachte kein positives Ergebnis. Das hierbei isolierte 84 enthält nach genauer ^1H -NMR-Analyse (Integration, Kopplungen) kein Deuterium. Ein neues Produkt wird gefunden, das nach ^1H -NMR- und MS-Spektrum (s. exp. Teil) das Michael-Additionsprodukt von CH_3OD an 16 ist. Möglicherweise werden beim Austausch der Protonen nur die thermodynamisch günstigeren H-Verschiebungsprodukte (Theoretische Gesamtzahl bei 92: sieben) gebildet (115), die dann nicht mehr zu 84 isomerisieren können. Die geringe Gesamtausbeute an Isomeren von 16 (30%) könnte ein Hinweis in dieser Richtung sein.

Wegen der sterischen Besonderheiten (Abschirmung der reaktiven Zentren, intramolekulare Behinderung bei Veränderungen der Gerüstgeometrie) können diese Versuche nicht gegen die Strukturen 92 und 93 angeführt werden. Neben dem Ausschluß alternativer Strukturen (s. S. 65) sind die durchweg indirekten Argumente zugunsten von 92 und 93 folgende:

1.) Das UV-Spektrum weist ein gegenüber 16 geringfügig verschobenes Maximum bei 262 nm mit einem größeren Extinktionskoeffizienten (s. UV-Kinetik Abb. 35, S. 61) auf. Dieses Spektrum läßt sich durch Addition eines Tricyclononadien-Chromophors mit $\lambda_{\max}(\epsilon) = 265 \text{ nm}$ (2000) (57) und eines 1,5-annelierten Cyclopentadien-Chromophors mit $\lambda_{\max}(\epsilon) = 260 \text{ nm}$ (4000) (Vergleichsverbindungen s. (117)) mit den Strukturen 92 und 93 in Einklang bringen.

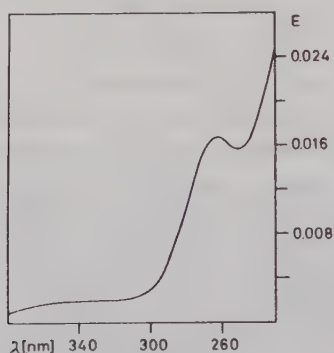
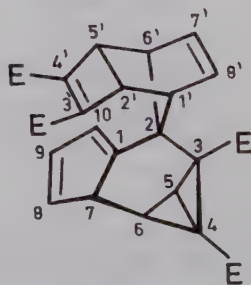


Abb. 37 UV-Spektrum der Fraktion B (vgl. S. 62f)

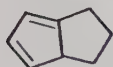
2.) Die Signale im 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 6), die sich nach kurzzeitiger monochromatischer ($\lambda = 302 \text{ nm}$) Be-

Tab. 6: Erkennbare ^1H -NMR-Signale von 92 in CDCl_3 (250 MHz)

$\delta^1\text{H}$	Mult.	Koppl.	Zuordn.
6.38	ddd	5.5, 2, 1 Hz	8- oder 9-H
6.27	ddd	5.5, 3, 0.5 Hz	7'- oder 9'-H
5.56	s(br)		10-H
3.28	dd	3.5, 1 Hz	6-H
2.21	dd	3.5, 1 Hz	5-H



strahlung neben den Signalen, ^{13}C -Satelliten und Seitenbanden von 16 klar erkennen lassen, und die nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 360 \text{ nm}$ wieder verschwinden, lassen sich gut mit Struktur 92 vereinbaren. Als Vergleichsdaten



94

seien die von 94 (115) in CCl_4 angeführt: $\delta = 6.2$ (ddd, $J=5,1.5,1.5 \text{ Hz}$), $6.0(\text{dd}(\text{br}), J=5,0.8 \text{ Hz})$, $5.8(\text{s}(\text{br}))$, $2.9(\text{dd}(\text{br}), J=12,8 \text{ Hz})$, $2.4-2.0(\text{m}, 6\text{H})$. Somit ergibt sich die Zuordnung der Signale bei $\delta = 6.38$ und 5.56 zum Cyclopentadiensystem.

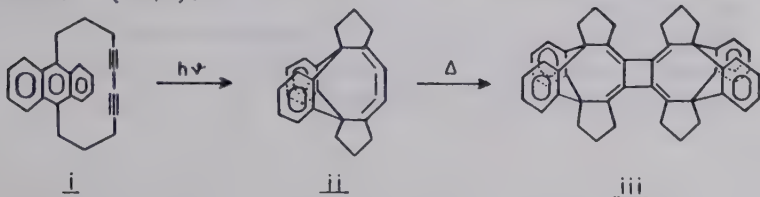
Die Kopplungskonstanten des Signals bei 6.27 stimmen exakt mit denen von 14- und 16-H in 84 (S. 55) überein. Die beiden Bicyclobutanprotonen in 92 zeigen ähnliche Kopplungskonstanten wie in 84, allerdings eine andere chem. Verschiebung, was vermutlich auf den Anisotropieeffekt der Cyclopentadien-Doppelbindungen zurückgeht. Die wesentlich schwächeren Signale bei diesem Versuch (vgl. c, S. 64) stammen möglicherweise von 93.

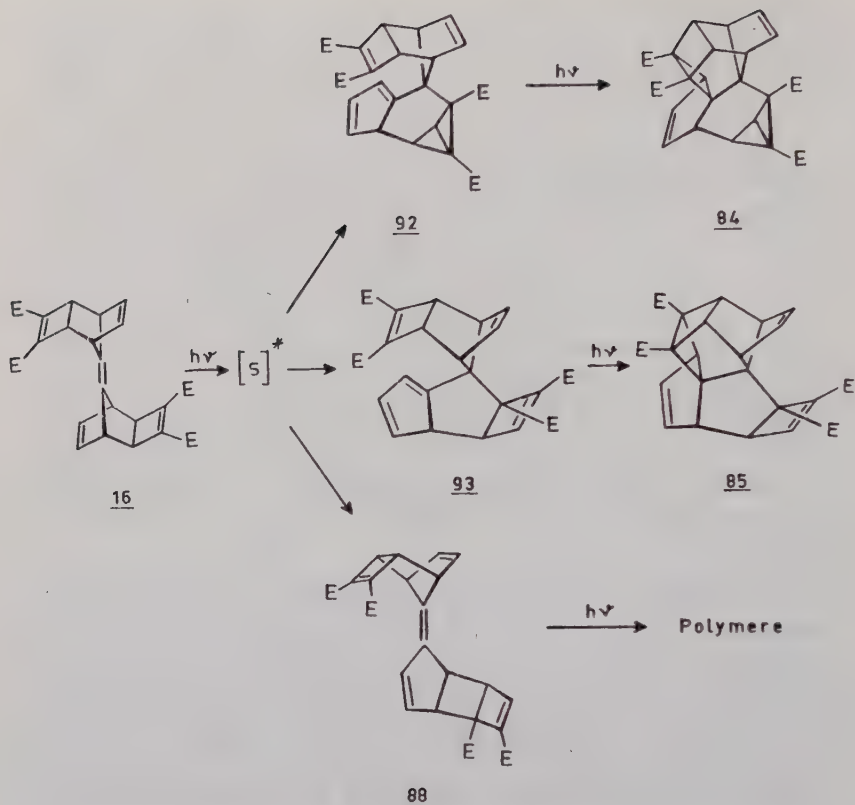
3.) Die Reaktivität der Zwischenprodukte steht ebenfalls im Einklang mit der $1,5\text{-annelierten}$ Cyclopentadieneinheit in 92 und 93. Gespannte und nicht durch spezielle Substituenten stabilisierte $1,5\text{-annelierte}$ Cyclopentadiene lassen sich in vielen Fällen nicht isolieren. $1,5\text{-H-Verschiebungen}$ (45,115, 118), Dimerisierung (119-121) und nicht definierte Zersetzung (45,122,123) sind häufig beobachtete Reaktionen dieser Systeme.

2.4.1.4 Zusammenfassung der direkten Photolyse von 16

Der Verlauf der Photolyse von 16 ist nach den hier beschriebenen Untersuchungen weitaus komplexer als nach ersten Befunden vermutet worden war (19,110).[‡] Nach direkter Anregung

[‡] Vergleiche z.B. die Photodimerisierung von i zu iii, die zunächst als "erlaubte" $[\pi 4\text{s}+\pi 2\text{a}+\pi 2\text{a}+\pi 4\text{s}+\pi 2\text{a}+\pi 2\text{a}]$ -Multicycloadditions-Reaktion formuliert wurde (124a). Detaillierte Untersuchungen belegten dann ii als Zwischenprodukt dieser Reaktion (124b).



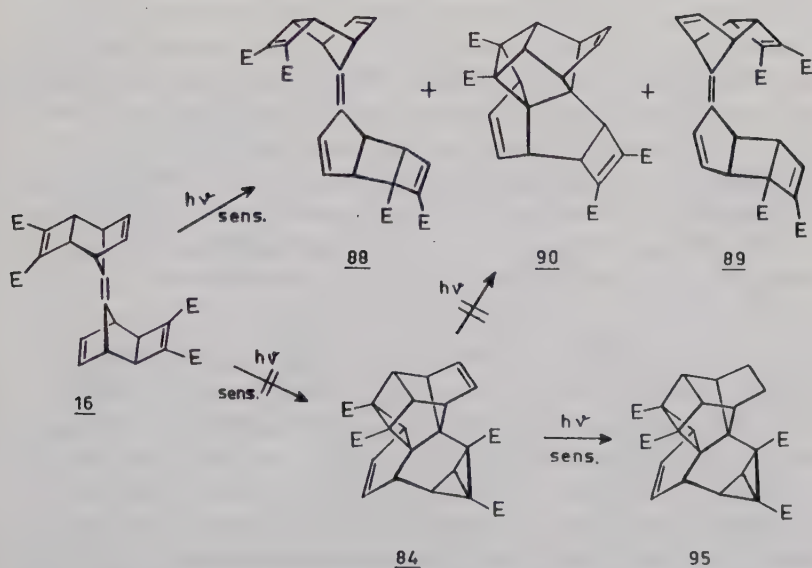


von 16 lassen sich mindestens drei Primärprodukte erkennen, die jedoch alle unter den Photolysebedingungen nicht stabil sind. 92 und 93 gehen eine intramolekulare $[\pi 2s + \pi 2s]$ -Photocycloaddition* zu den isolierbaren Produkten 84 (75%) und 85 (8%) ein, während 88 bei weiterer Anregung nur polymere Produkte ergibt (s. Kap. 2.4.2.1). Dies erklärt möglicherweise den Polymeranteil von 17% bei der Photolyse von 16.

* Eine auch thermisch aktivierte $[\pi 2s + \pi 2s]$ -Cycloaddition - möglicherweise über eine dipolare Zwischenstufe - ist nach Belichtungsversuch 6 (bei 120°C) unwahrscheinlich, da offensichtlich andere, stark ausbeutemindernde Prozesse wirksam sind (ausführliche Diskussion s. Kap. 2.5.5).

2.4.2 Triplettsensibilisierte Belichtung von 16

Bei der Aceton-sensibilisierten ($E_T = 335 \text{ kJ/mol} = 80 \text{ kcal/mol}$) Anregung von 16 sind die isolierten Ausbeuten wesentlich geringer als bei direkter Bestrahlung. Das liegt hauptsächlich daran, daß die diversen Produkte selbst photoreaktiv sind und polymerisieren (s. Tab. 7). Deshalb wird die



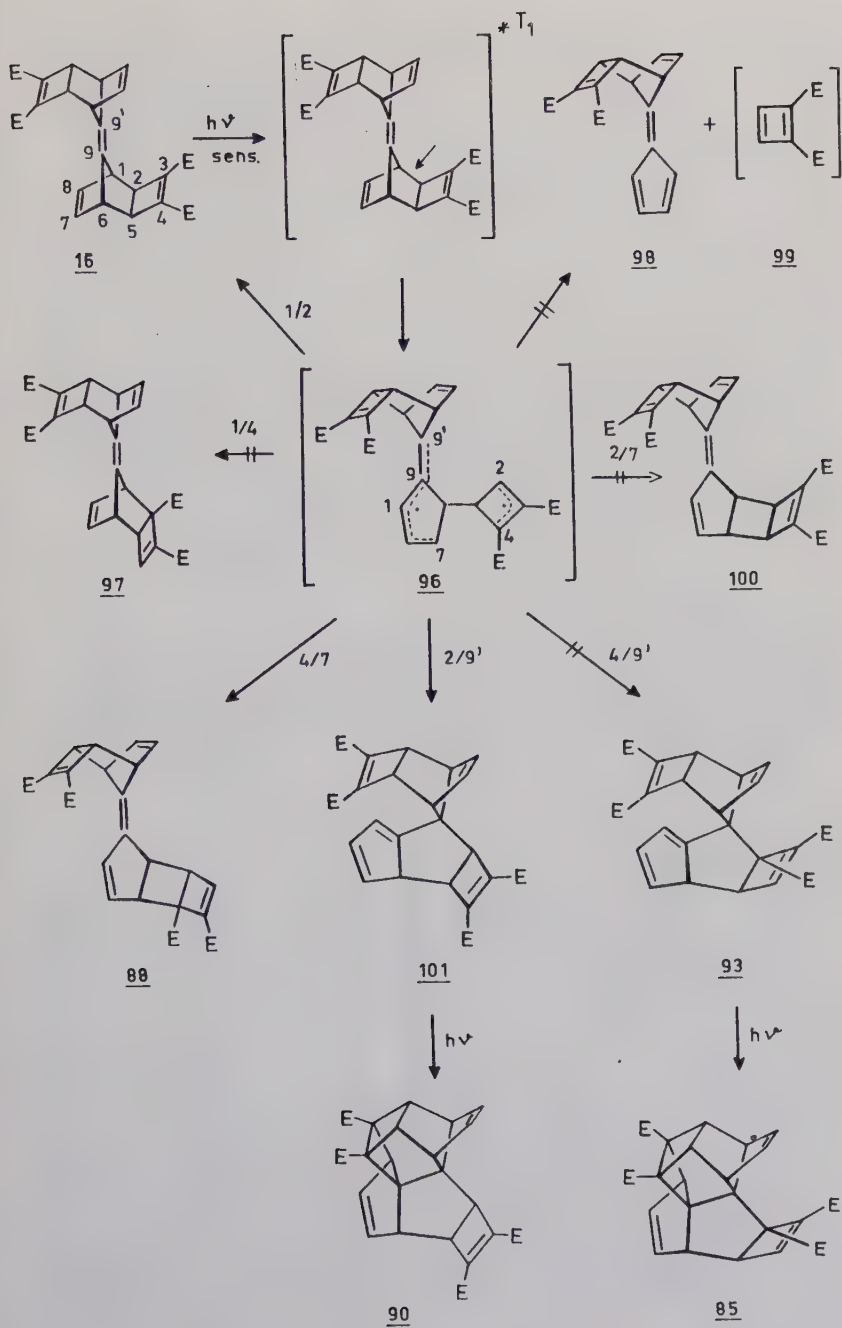
Tab. 7: Isolierte Ausbeuten (bezogen auf Umsatz) bei der sensibilisierten Belichtung von 16.

Sensibilisator	Umsatz	<u>88</u>	<u>90</u>	<u>89</u>	nicht identifiziert
Aceton	34%	47%	29%	-	24%
Aceton	40%	43%	27%	-	30%
Aceton	100%	-	10%	-	90%
Benzophenon	77%	39%	13%	9%	39%

Bestrahlung in einer 10^{-3} mol., Stickstoff-gesättigten Aceton-Lösung nach ca. 40 Prozent Umsatz abgebrochen. Im DG sind neben Polymeren eine Vielzahl von Produkten zu sehen, im ^1H -NMR-Spektrum sind aber neben 16 nur die Signale von 88 - dem "Photo-Cope"-Produkt - und 90 auszumachen. Nicht umgesetztes 16 wird mit Methanol ausgefällt. Die Mutterlauge wird über Kieselgel gereinigt, wobei 16, 88 und 90 in einer Fraktion anfallen, aus der nach Zugabe von Methanol restliches 16 und 90 zusammen auskristallisieren. 88 läßt sich auch aus anderen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Gemischen nicht kristallin erhalten. 84, das Hauptprodukt der direkten Belichtung, und auch 85 lassen sich nicht nachweisen. Sie werden also, wenn überhaupt, nur in Ausbeuten kleiner als zwei Prozent gebildet. Laut Kontrollversuch mit 84 (Belichtungsversuch 15) treten unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen erst nach der ca. zehnfachen Zeit Photohydrierung zu 95 und Polymerisation ein. Damit scheidet 84 als photolabiles Nebenprodukt oder als Zwischenprodukt z.B. für 90 aus.

Bei der Benzophenon-sensibilisierten ($E_T = 289 \text{ kJ/mol} = 69 \text{ kcal/mol}$) Bestrahlung (s. Tab. 7) wird neben 88 und 90 noch das wahrscheinlich über eine cis-trans-Isomerisierung von 88 entstandene Produkt 89 gefunden, das auch bei der Photolyse von 38 entsteht (s. Kap. 2.4.4). Bei Fluorenon-Sensibilisierung ($E_T = 218 \text{ kJ/mol} = 52 \text{ kcal/mol}$) ist 16 photostabil. Damit liegt die Triplett-Anregungsenergie für 16 im gleichen Bereich wie für 80 (S. 50) zwischen 218 und 289 kJ/mol (57).

Die Produktbildung bei der sensibilisierten Bestrahlung läßt sich am einfachsten über das Diradikal 96 und dessen intramolekulare Rekombination erklären. Nach den Untersuchungen der Photolyse unterschiedlich substituierter Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-diene von W. EBERBACH (57) läßt sich bezüglich der intramolekularen Rekombination in dem Diradikal vorhersagen, daß bevorzugt diejenigen C-Atome reagieren sollten, die (1) radikalstabilisierende Gruppen tragen und für die (2) zur Reaktion günstige konformative Voraussetzun-



gen bestehen. So wurde bei 80 (S. 50) nur die 4/7-Rekombination beobachtet (57). Mit der C(9)=C(9')-Doppelbindung bieten sich in 96 nun zwei weitere Rekombinationsmöglichkeiten zu 101 und 93 an. Die Tatsache, daß J.WERP (45) bei der Photolyse von 82 (S. 50) nicht die entsprechenden Produkte der 2/9'- und der 4/9'-Verknüpfung isolieren konnte, liegt wahrscheinlich in der Instabilität der entsprechenden Produkte begründet. Im Falle von 96 ist zwar wiederum das 4,7-Verknüpfungsprodukt favorisiert, dazu entsteht jetzt noch 90, das analog 84 und 85 (s. Kap. 2.4.1.4) aus 101 in einer nachfolgenden, schnellen intramolekularen Photocycloaddition entstanden sein dürfte. Damit wäre auch hier das instabile, nicht isolierbare Primärprodukt 101 als stabiles Folgeprodukt 90 identifiziert. Die elektronisch begünstigte 4/9'-Verknüpfung zu 93 wird wohl sterisch behindert.

2.4.2.1 Struktur von 88

Mit 88 treffen wir ein Photoprodukt von 16 an, das nach den Befunden von W.EBERBACH und J.WERP erwartet wurde. Leider gelingt es nicht 88 kristallin zu erhalten. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bleibt eine Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Ein-

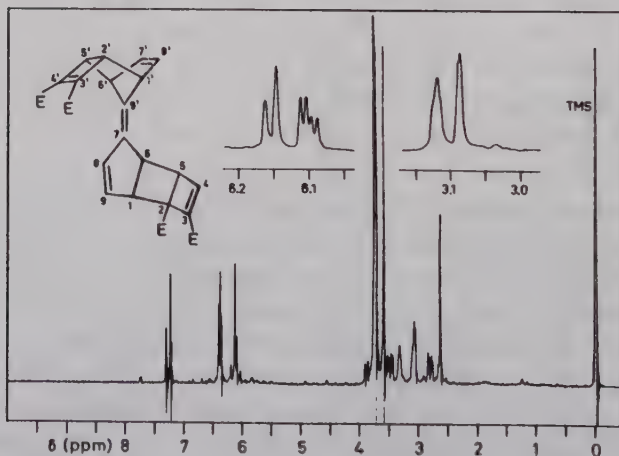


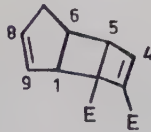
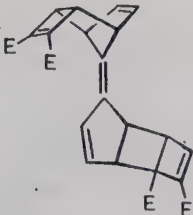
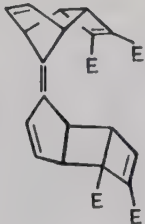
Abb. 38 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 88 in CDCl_3 (90 MHz, Ausschnitte 360 MHz).

6 = 7.23	s	4-H	6 = 3.63	s	OCH ₃
6.39	m	7',8'-H	3.51	dd	1-H
6.15	d	8-H	3.35	m	1'-H ^{a)}
6.10	dd	9-H	3.12	m	6'-H ^{a)}
3.78	s	OCH ₃	3.09	m	5-H
3.77	s	OCH ₃	2.82	dd	6-H
3.76	s	OCH ₃	2.66	s	2',5'-H

$J_{1,6} = 6$, $J_{1,9} = 2.5$, $J_{5,6} = 1$, $J_{8,9} = 5.5$ Hz.

heit (typisches Pseudotriplett für Norbornen-Olefine bei $\delta = 6.39$, verbreiterte Pseudotriplets für die Norbornen-Brückenköpfe bei 3.35 und 3.12, Singulett für die Cyclobutanprotonen bei 2.66) erhalten. Die anderen Signale und Kopp-

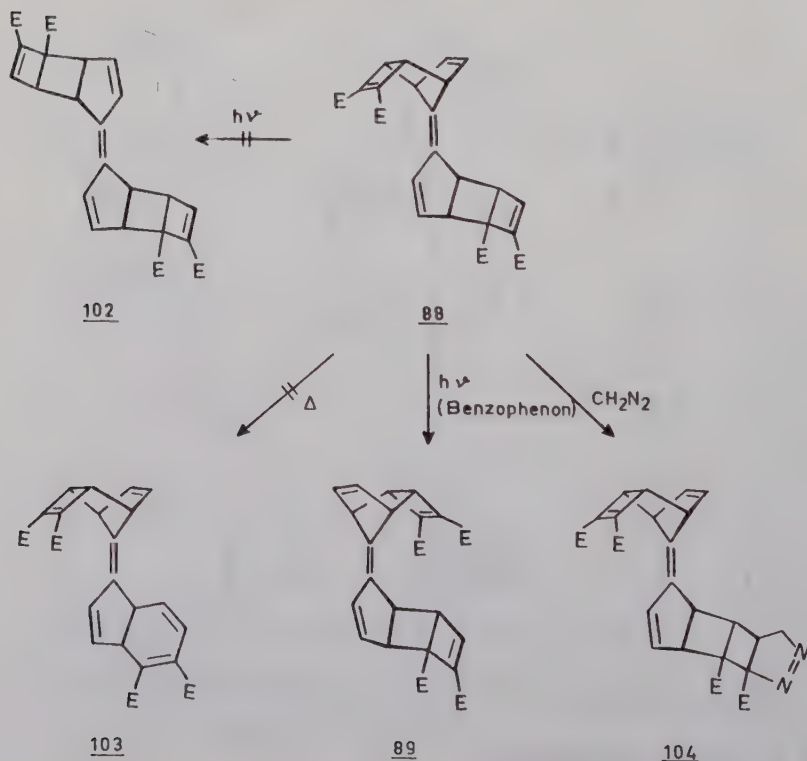
Tab. 8: Vergleich der ¹H-NMR-Daten von 81, 88 und 89 (δ (ppm), J (Hz), CDCl₃).

			
	<u>81</u>	<u>88</u>	<u>89</u>
1-H	3.54	3.51	3.54
4-H	6.89	7.23	7.20
5-H	2.90	3.09	2.82
6-H	2.14	2.82	2.95
8-H	5.69	6.15	6.18
9-H	5.62	6.10	6.08
$J_{1,6}$	6	6	5
$J_{1,9}$	1.5	2.5	3
$J_{5,6}$	1	1	1.5
$J_{8,9}$	6	5.5	6

a) Zuordnung vertauschbar.

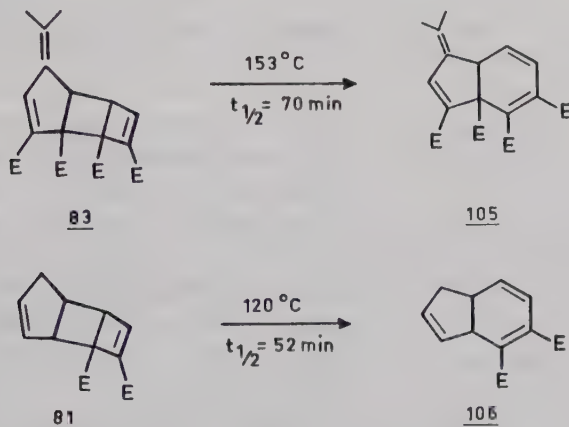
lungskonstanten belegen eine 7-Methylen-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]-nona-3,8-dien-Einheit (Tab. 8). Die gegenseitige Anordnung der beiden Einheiten ist auf Grund der Genese aus 16 bzw. 38 bei 88 "anti" und bei 89 "syn".

Viel Mühe wurde aufgewandt, um ein definiertes, kristallines Derivat von 98 herzustellen. Nach der direkten Belichtung von 88 ($\lambda > 280$ nm) wird weder 102, das Produkt einer zweiten "Photo-Cope"-Umlagerung, noch 103, das Cyclobuten-Ringöffnungsprodukt (57), noch sonst ein definiertes Produkt gefunden. Vermutlich verläuft auch hier die Photoreaktion bei direkter Belichtung über ein instabiles Cyclopentadien-Derivat (vgl. S. 69) zu polymeren Produkten. Tabelle 7, S. 71 macht deutlich, daß auch bei Aceton-sensibilisierter Belichtung von 88 keine stabilen Photoprodukte entstehen, dagegen ist das Vorhandensein von 89 im Photolysegemisch bei



der Benzophenon-sensibilisierten Belichtung ein Hinweis auf eine bei 88 stattfindende cis-trans-Isomerisierung.

Die Isomerisierung 88 → 103 gelingt auch nicht durch thermische Aktivierung. 88 ist in CDCl_3 bis 100°C stabil. Bei 120°C ist nach 3 h alles Ausgangsmaterial verschwunden, ohne daß im Protonenspektrum eine neue Verbindung zu sehen ist. Nach der DC-Analyse entsteht eine Vielzahl von Produkten, vor allem Polymere. Dies ist insofern überraschend als 83 (45) und 81 (39) einheitlich zu den Dihydroindenen 105 und 106 isomerisieren. Wahrscheinlich findet bei 88 als Kon-



kurrenzprozeß die Cope-Umlagerung der 9-Methylen-tricyclo-[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Einheit zu instabilen Cyclopentadien-Derivaten (s. Kap. 2.5.4) statt. Allerdings kann bei 88 das primäre Cope-Produkt nicht wie im Falle von 37 (Kap. 2.5.1) durch Thermolyse in ADM abgefangen werden.

Bei der Epoxidierung von 88 entsteht auch bei Verwendung eines Unterschusses an *m*-Chlorperbenzoesäure ein chromatographisch nicht auftrennbares Produktgemisch mit polymeren Zersetzungsprodukten. Auch nach der chromatographischen Abtrennung der Polymeren (ca. 50%) läßt sich kein Produkt aus Methanol kristallin erhalten.

Mit einem Unterschuß von Diazomethan setzt sich 88 zu einem kristallinen Derivat um. Neben einem nicht kristallisierenden und nicht identifizierten Addukt wird in 39% (bez. Umsatz) ein Pyrazolin gewonnen, dem wir vor allem auf Grund der ^1H -NMR-Analyse die Struktur 104 zuordnen. Das Δ^1 -Pyrazolin gibt sich in der Lage von 5a- und 5b-H und der Kopplungskonstanten $J_{5a,5b} = 19 \text{ Hz}$ im ^1H -NMR-Spektrum, durch die Schulter im UV-Spektrum bei 326 nm (500) und durch die schwache N=N-Schwingung bei 1540 cm^{-1} im IR-Spektrum zu erkennen. Diazomethan addiert sich erwartungsgemäß (125) zuerst an die Mono-methoxy-carbonyl-substituierte Doppelbindung. Das Cyclobutenproton bei $\delta = 7.23$ von 88 verschwindet. Das in 104 nicht mehr allylische 7-H-Atom erscheint nun bei

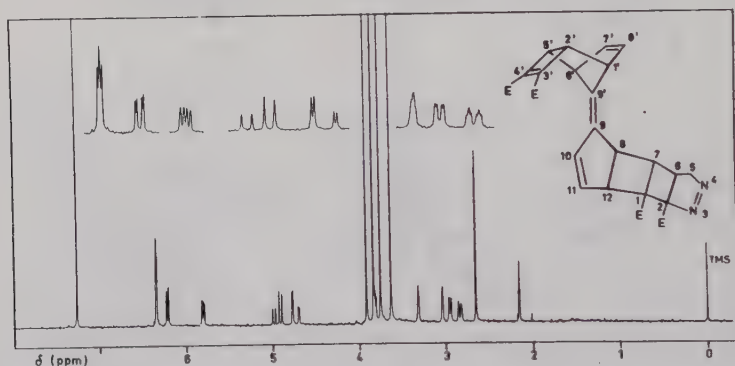


Abb. 39 ^1H -NMR-Spektrum von 104 in CDCl_3 (250 MHz).

$\delta = 6.35$ m	$7', 8'$ -H	$\delta = 3.75$ s	OCH_3
6.22 dd	10-H	3.63 s	OCH_3
5.81 dd	11-H	3.31 m	$1'$ -H ^{a)}
4.95 dd	5b-H	3.03 m	$6'$ -H ^{a)}
4.74 dd	5a-H	2.95 dd	8-H
3.92 s	OCH_3	2.84 ddd	6-H
3.83 s	OCH_3	2.65 s	$2', 5'$ -H
3.82 m	12-H	2.15 dd	7-H

$J_{5a,5b} = 19$, $J_{5a,6} = 2.5$, $J_{5b,6} = 8.5$, $J_{6,7} = 1.5$, $J_{7,8} = 1.5$, $J_{8,12} = 5.5$, $J_{10,11} = 5.5$, $J_{10,12} = 1$, $J_{11,12} = 3 \text{ Hz}$.

a) Zuordnung vertauschbar.

$\delta = 2.15$. Aufgrund der Kopplungskonstanten $J_{6,7} = 1.5$ Hz ist die ohnehin wahrscheinlichere trans-Anordnung von 6- und 7-H ziemlich sicher.

2.4.2.2 Struktur von 90

90 kristallisiert immer zusammen mit 16 aus, läßt sich also nicht rein isolieren. Die Strukturzuordnung erfolgt nach bewährtem Verfahren (vgl. Kap. 2.4.1.1) aufgrund der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. Im Protonenspektrum sind wieder die getrennten Sequenzen von je sechs Protonen zu finden. Aus den NMR-Daten (s. Abb. 33, S. 58) folgt, daß der "obere" Molekülteil mit dem von 84 identisch sein muß. Von den vier Ester-carbonyl-C-Atomen sind nach der chem. Verschiebung zwei C=C-konjugiert. Dieser Befund und die tiefe Lage der Protonen an C-3 und C-5 sprechen für eine 1,2-dimethoxycarbonyl-substituierte Cyclobuteneinheit. Die relative Stellung der Protonen an C-6 und C-7 (cis oder trans) und somit die Stellung des Vierringes ergibt sich aus $J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 4$ Hz. Für die trans-Stellung wird am Modell ein Diederwinkel $\angle_{6\text{-H},7\text{-H}} = 120^\circ$, für die cis-Stellung $= 10^\circ$ gemessen. Die Tatsache, daß bei der Thermolyse von 16 das gleiche carbocyclische Ringsystem 85 - jedoch mit $J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 8$ Hz entsteht - macht

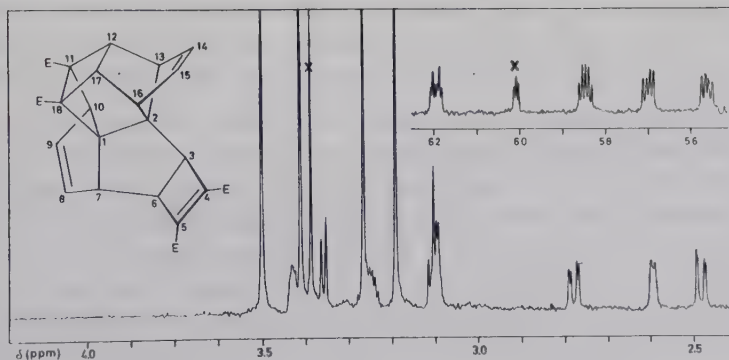


Abb. 40 ^1H -NMR-Spektrum von 90 in C_6D_6 (360 MHz); die mit x-gekennzeichneten Signale stammen von 16; Zuordnung s. Tab. 9.

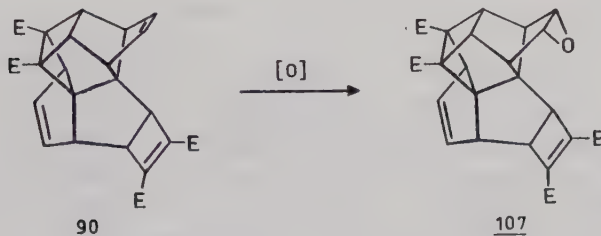
Tab. 9: ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 90 (vgl. Abb. 33, S. 58).

in CDCl_3		in C_6D_6		Mult.	Zuordn.	J (in Hz)
$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$			
172.4	-	171.8	-	-	C=O an 11 ^{a)}	$J_{3,6} = 4$
169.8	-	169.5	-	-	C=O an 18 ^{a)}	$J_{6,7} = 4$
162.2	-	162.3	-	-	C=O an 4 ^{b)}	$J_{7,8} = 2.5$
161.3	-	161.3	-	-	C=O an 5 ^{b)}	$J_{7,9} = 2.5$
145.8	-	146.4	-	-	4 ^{c)}	$J_{8,9} = 5.5$
143.4	-	142.8	-	-	5 ^{c)}	$J_{8,10} = 2$
135.8	5.86	135.9	5.85	ddd	8	$J_{9,10} = 2$
133.3	5.90	133.5	5.70	dd	15	
132.2	6.01	132.9	6.18	ddd	9	$J_{12,13} = 1.5$
129.4	5.83	129.7	5.56	dd	14	$J_{12,17} = 6.5$
80.0	-	80.0	-	-	1 ^{d)}	$J_{13,14} = 3$
71.9	-	72.2	-	-	2 ^{d)}	$J_{14,15} = 5.5$
60.5	-	60.9	-	-	11 ^{e)}	$J_{15,16} = 3$
55.7	3.29	56.2	3.43	m	16	$J_{16,17} = 1$
53.1	3.28	53.6	3.11	dd	6	
52.0	3.80	51.4	3.50	s	OCH_3	
51.8	3.79	51.3	3.41	s	OCH_3	
51.7	3.73	51.3	3.27	s	OCH_3	
51.6	3.59	51.1	3.19	s	OCH_3	
49.8	3.08	50.0	2.59	m	13	
48.9	2.77	49.4	2.78	dd	17	
48.2	3.29	48.6	3.10	m	10	
46.9	3.56	47.5	3.36	d	3	
46.5	-	46.8	-	-	18 ^{e)}	
44.7	2.89	45.3	3.25	m	7	
42.7	2.61	43.2	2.48	dd	12	

a) - e) Zuordnung vertauschbar.

für 90 eine trans- und für 85 eine cis-Konfiguration wahrscheinlich.

Der Versuch, 16 neben 90 zu epoxidieren, um dann das Epoxid 68 von 90 abzutrennen, scheiterte daran, daß 90 - im Gegensatz zu 84 und 85 - mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie 16 epoxidiert wird. Mit einem Unterschuß an Oxidationsmittel wird 90 zum chromatographisch abtrennbaren, kristallinen 107 (89%) epoxidiert.



Beim Vergleich der Olefin-Signale von 107 und 90 (Abb. 40, S. 79) wird die Doppelbindung C(14)=C(15) in 90 als Ort der Epoxidierung ersichtlich. Die Kopplungskonstante $J_{7,8} = 1$ Hz in 107 und der Vergleich mit den ^1H -NMR-Daten des durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten 109 (Kap. 2.4.3.1) belegen die "exo"-Stellung des Epoxid-Ringes. Die UV-Daten ($\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 230$ nm (5000)) und die IR-Bande bei 1650 cm^{-1} bestätigen das Vorliegen eines Cyclobutendiester-Teils in 90 und 107.

Die an Molekülmodellen verständliche, gegenüber 84 und 85 hohe Reaktivität von 90 bei der Epoxidierung ist ein zusätzliches Strukturindiz. Bei 84 und 85 schirmt die Esterguppe an C-3 die Doppelbindung C(14)=C(15) derart ab, daß der sonst bevorzugte "exo"-Angriff (89,90) verhindert bzw. behindert wird und Konkurrenzprozesse zum Zuge kommen. In 90 ist C-3 mit dem sterisch anspruchslosen H-Atom substituiert, welches offensichtlich dem "exo"-Angriff nicht mehr entscheidend entgegen steht.

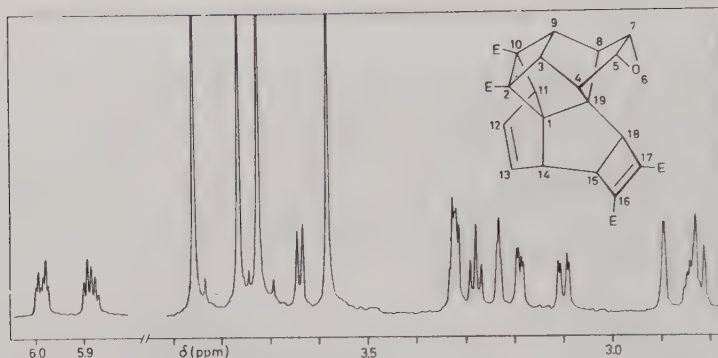


Abb. 41 ^1H -NMR-Spektrum von 107 in CDCl_3 (360 MHz).

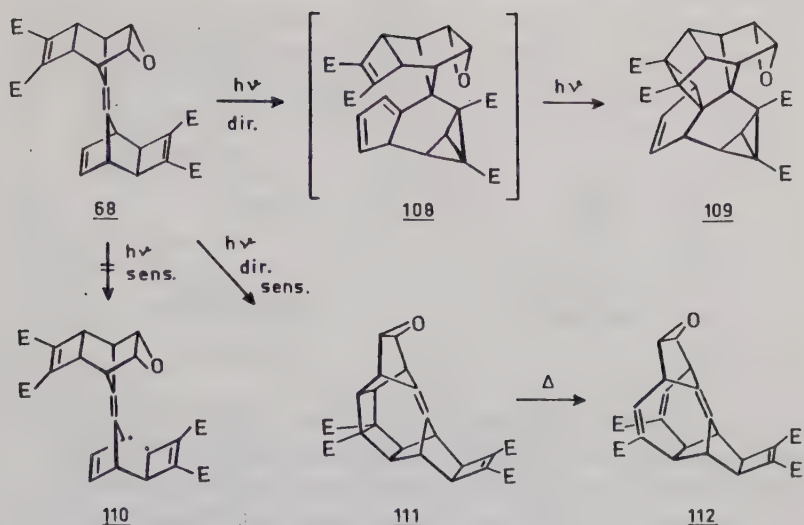
6 = 5.99	ddd	12-H	6 = 3.28	dd	15-H
5.88	ddd	13-H	3.23	m	11-H
3.86	s	OCH_3	3.18	dd	7-H
3.76	s	OCH_3	3.10	dd	3-H
3.72	s	OCH_3	2.89	s(br)	8-H
3.64	d	18-H	2.84	m	14-H
3.58	s	OCH_3	2.82	d(br)	9-H
3.32	m	4-H, 5-H			

2.4.3 Belichtung von 68

Bei der mechanistischen Erklärung der Isomerisierung 16 $\rightarrow$ 84 spielt die eine Norbornen-Doppelbindung des zweiten Ringes keine Rolle; dies sollte durch Anregung des Epoxids 68 bestätigt werden. Gleichzeitig wurde dabei als Produkt das durch Epoxidierung von 84 nicht zugängliche (vgl. S. 59) Epoxid 109 erwartet.

Bei der direkten Belichtung von 68 ($\lambda > 280 \text{ nm}$, ca. 10^{-3} -molare, N_2 -ges. Acetonitril-Lösung; 70% Umsatz) entsteht das zu 84 analoge Produkt 109 in 32% Ausbeute; neu hinzu kommt das $[2\pi+2\pi]$ -Produkt 111 in 28% Ausbeute. Die restlichen 40% sind Polymere. Die Produkte lassen sich säulenchromatographisch auftrennen und kristallisieren aus Methanol.

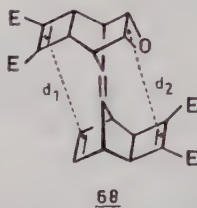
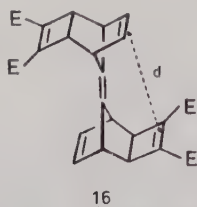
Bei der Aceton-sensibilisierten Belichtung von 68 ($\lambda > 280 \text{ nm}$, ca. 10^{-3} M , N_2 -ges. Aceton-Lösung; 60% Umsatz) wird - analog 16 -



kein 109 gebildet, allerdings auch keine Produkte, die sich vom Diradikal 110 ableiten. Die $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition zu 111 ist die einzige beobachtete Reaktion. Da 111 unter diesen Bedingungen photolabil ist und langsam polymerisiert, ist die Einheitlichkeit nur bei kleinen Umsätzen gesichert.

Bei den bisher bekannten photochemischen intramolekularen $[2\pi+2\pi]$ -Ringschluß-Reaktionen von polycyclischen Diolefinen zu gespannten Käfig-Molekülen (126) gilt als limitierende Distanz der Doppelbindungen im Grundzustand nach Modellbetrachtungen und Strukturanalysen $3.1 \text{ \AA}$ (127). Bei Photoreaktionen in festem Zustand werden $4 \text{ \AA}$ die Grenze für intra- und intermolekulare Cycloadditionen (128). Die Röntgenstrukturanalyse von 16 (S. 22) weist eine Distanz der beiden Doppelbindungen von $4.4 \text{ \AA}$ aus. Die Frage ist: Wird durch Einführung eines Epoxid-Ringes in 16 zu 68 die Geometrie des Moleküles derart verändert, daß die Distanz der Doppelbindungen auf das für $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloadditionen in Lösung typische Maß von kleiner als $3.1 \text{ \AA}$ reduziert wird, oder erreichen wir mit 68 eine neue Obergrenze von über $4 \text{ \AA}$, bei der die $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition noch stattfinden kann?

Die Röntgenstrukturanalyse von 68 kann darauf leider keine eindeutige Antwort geben, da 68 zentrosymmetrisch fehlgeordnet kristallisiert, sodaß die Epoxid-Sauerstofflagen nur mit jeweils 50% besetzt sind. Die Röntgenstrukturanalyse (S. 42) liefert deshalb nur den Mittelwert von d_1 und d_2



(4.406 Å). Allerdings kann die Tatsache, daß 68 in der gleichen Raumgruppe $P2_1/c$ wie 16 kristallisiert und vor allem, daß eine zentrosymmetrische Fehlordnung überhaupt möglich ist, als deutlicher Hinweis darauf gewertet werden, daß sich die Geometrien von 68 und 16 nur wenig unterscheiden. Es scheint also, daß bei 68 eine neue Obergrenze der Entfernung von Doppelbindungen für die $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition erreicht wird. Offen bleibt, ob die Ursache dafür in der optimalen Geometrie von 68 liegt oder ob etwa die zentrale Doppelbindung eine "Relais"-Funktion ausübt.

2.4.3.1 Struktur und Epoxidierung von 109

Die Struktur 109 ist wie 84 mit Hilfe der Hochfeld-NMR-Spektroskopie abgeleitet worden. Charakteristisch ist die Temperaturabhängigkeit der 360 MHz ^1H - (Abb. 43) und der ^{13}C -NMR-Spektren. Ursache dafür ist die durch den Epoxid-Ring behinderte Rotation der Methoxycarbonylgruppen an C-16 und C-18. Dementsprechend bleiben die Signale der räumlich entfernten 3-, 9-, 12-, 13-H-Atome und zweier Estergruppen unverändert. Die darin angezeigte "exo"-Stellung des Epoxid-Ringes ist wegen $J_{4,5}$ und $J_{7,8} = 1.2$ Hz eindeutig.

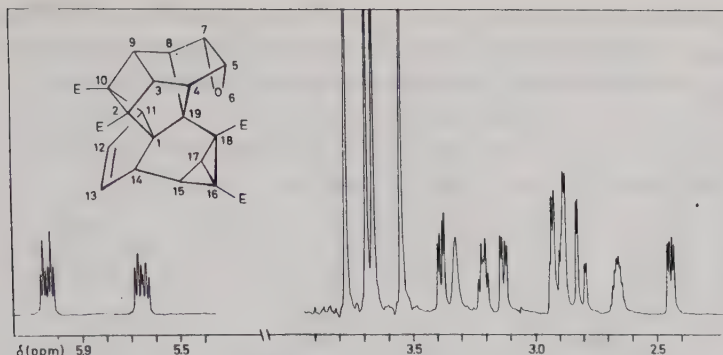


Abb. 42 ^1H -NMR-Spektrum von 109 in CDCl_3 bei 65°C (180 MHz).

$\delta = 6.04$	ddd	12-H	$\delta = 3.23$	m	11-H
5.66	ddd	13-H	3.13	dd	7-H
3.79	s	OCH_3	2.95	m	8-H
3.70	s	OCH_3	2.90	m	3-H
3.68	s	OCH_3	2.89	m	15-H
3.56	s	OCH_3	2.82	dd	9-H
3.39	dd	5-H	2.67	m	14-H
3.34	m	4-H	2.44	dd	17-H

$J_{3,4} = 1.5$, $J_{3,9} = 6.5$, $J_{4,5} = 1.2$, $J_{5,7} = 3.5$, $J_{7,8} = 1.2$,
 $J_{8,9} = 1$, $J_{11,12} = 2$, $J_{11,13} = 2$, $J_{12,14} = 2$, $J_{13,14} = 2.5$,
 $J_{14,15} = 1$, $J_{14,17} = 1.5$, $J_{15,17} = 3.5$ Hz.

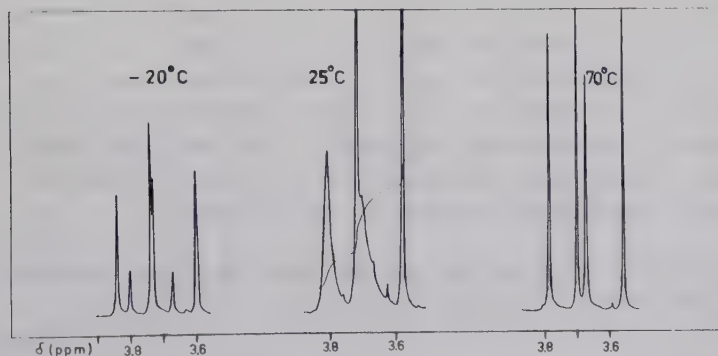


Abb. 43 ^1H -NMR-Spektren von 109 in CDCl_3 (360 MHz) in Abhängigkeit von der Temperatur (Ausschnitt der Ester-signale).

Die Röntgenstrukturanalyse von 109[‡] bestätigt die spektroskopischen Analysen und klärt auch die Stellung des Methoxycarbonyl-Substituenten am Bicyclobutan-Brückenkopf. Über die ¹H-NMR-Daten der Monoepoxide 107 (S. 82) und 151 (S. 112) ist auch der strukturelle Zusammenhang dieser Gerüste mit 109 sichergestellt (vgl. Abb. 33, S. 58).

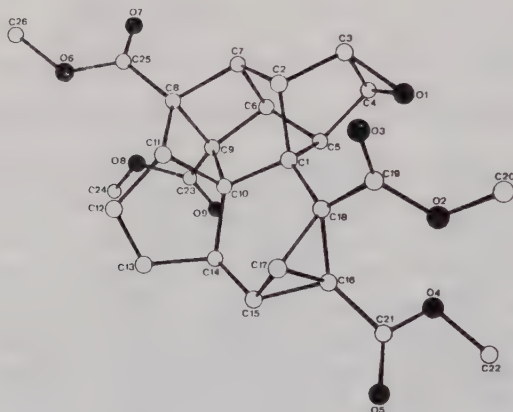


Abb. 44 ORTEP-Zeichnung von 109^{‡‡} (Die Nummerierung der Atome im Bild entspricht nicht der Nomenklatur.).

[‡] Kristalldaten: $a = 8.3332(5)$, $b = 19.554(1)$, $c = 13.8409(4)$ Å, $\beta = 94.195(3)^\circ$, $d_{\text{ber}} = 1.418 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $V = 2249.32 \text{ Å}^3$, Raumgruppe $P2_1/a$, Nonius Diffraktometer CAD-4; Nickel-Filter; $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å, gem. Reflexe: 4750, davon unbeobachtet: 507, $R = 0.046$, $R_w = 0.070$ (Dr.C.H. Krüger, MPI für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr).

^{‡‡} Die ORTEP-Zeichnung ist spiegelbildlich zu den im Text verwendeten Zeichnungen von 109.

Als Derivat von 109 wird das über 86 nicht zugängliche, kristalline Bisepoxid 87 (m-Chlorperbenzoesäure; 67%) gewonnen. Dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ebenfalls temperaturabhängig.

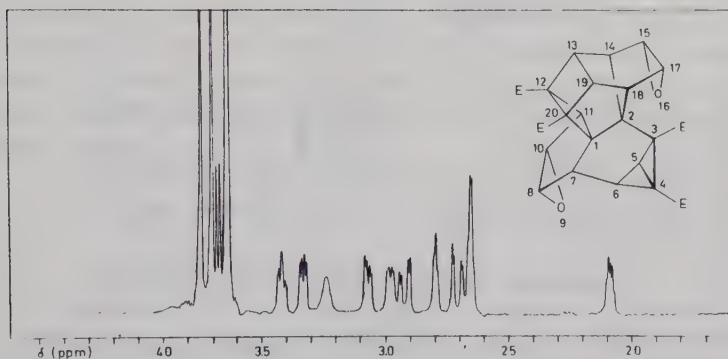
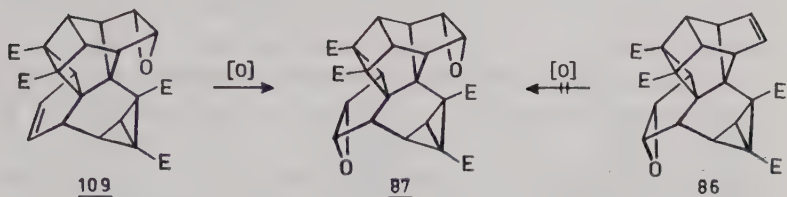


Abb. 45 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 87 in CDCl_3 (180 MHz) bei 60°C .

$\delta = 3.78$	s	OCH_3	$\delta = 3.09$	dd	15-H
3.73	s	OCH_3	3.00	dd	6-H
3.70	d	10-H	2.94	dd	19-H
3.67	s	2 OCH_3	2.82	m	14-H
3.45	m	8-H	2.73	dd	13-H
3.36	dd	17-H	2.68	m	5-H, 11-H
3.27	m	18-H	2.11	m	7-H

$J_{5,6} = 3$, $J_{6,7} = 1$, $J_{7,8} = 2$, $J_{8,10} = 2.5$, $J_{8,11} = 1$, $J_{13,14} = 1$, $J_{13,19} = 6.5$, $J_{14,15} = 1.5$, $J_{15,17} = 3.5$, $J_{17,18} = 1.5$,
 $J_{18,19} = 1.5$ Hz.

2.4.3.2 Struktur und Reaktionen von 111

Mit 111 erhalten wir überraschend das intramolekulare $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloadditionsprodukt von 68. Im ^1H -NMR-Spektrum sind alle olefinische Protonen verschwunden. An den schmalen

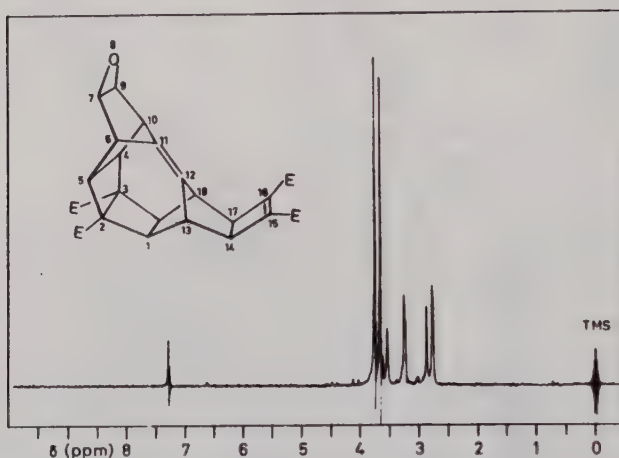


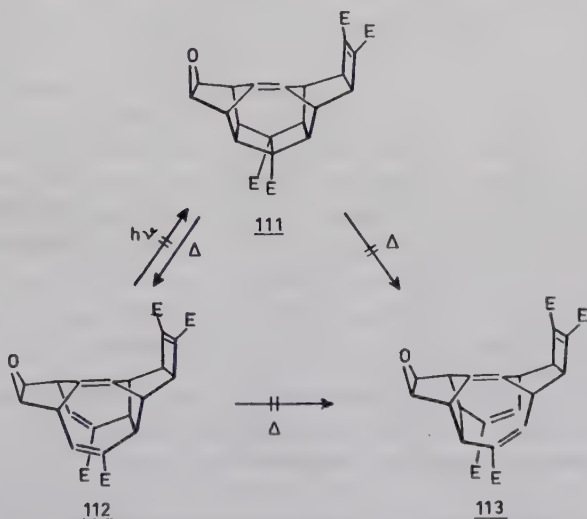
Abb. 46 ^1H -NMR-Spektrum von 111 in CDCl_3 (90 MHz).

Tab. 10: ^{13}C - (45.3 MHz) und ^1H - (90 MHz) NMR-Daten von 111 in CDCl_3

$\delta^{13}\text{C}$	$J(\text{C-H})$	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung	
172.8	-	-	C=O an 2(3)	
161.1	-	-	C=O an 15(16)	
142.7	-	-	15(16)	
140.3	-	-	11 ^{a)}	
136.1	-	-	12 ^{a)}	
52.3	146	3.75	OCH_3	a), b) Zuordnung vertauschbar.
52.0	146	3.65	OCH_3	
51.6	-	-	2(3)	
51.3	190	3.23	7(9)	
45.7	150	2.76	14(17)	
43.0	150	3.53	6(10)	
40.1	148	3.23	13(18)	
38.0	148	2.76	4(5) ^{b)}	
36.4	146	2.86	1(19) ^{b)}	

Signalformen erkennt man, daß die unterschiedlichen Protonen - ähnlich wie im Ausgangsprodukt - nur schwach oder gar nicht miteinander koppeln. Der Erhalt der Symmetrieebene geht aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum hervor. Nach der chem. Verschiebung der Estercarbonyl-C-Atome ist die eine Sorte ($\delta = 161.1$) wie im Ausgangsprodukt ($\delta = 162.2$ und 161.2) α,β -ungesättigt, während die andere Sorte ($\delta = 172.8$) sich nun an sp^3 -Zentren befinden muß. Der Epoxid-Ring bleibt erhalten wie die C-H-Kopplungskonstante von 190 Hz für $\delta = 51.3$ zeigt. Auch alle anderen NMR-Daten sind mit der Struktur 111 zu vereinbaren.

Ein überzeugender chemischer Hinweis auf die Qualität der Struktur 111 ist die thermische Labilität. Mit einer für 1,4-dimethoxycarbonyl-substituierte Bicyclo[2.2.0]hexan-Systeme typischen Leichtigkeit (99,100) ($t_{1/2}(\text{CDCl}_3) = 200 \text{ min}$ bei 40°C) erfolgt die Umwandlung in das etwas luftempfindliche Isomere 112.



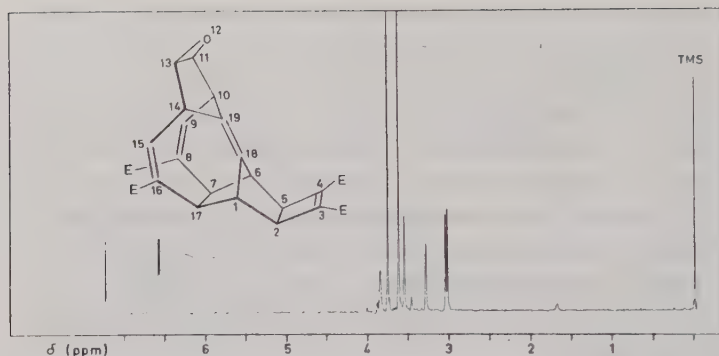


Abb. 47 ^1H -NMR-Spektrum von 112 in CDCl_3 (180 MHz).

Tab. 11: ^{13}C - (25 MHz) und ^1H - (180 MHz) NMR-Daten von 112 in CDCl_3 .

$\delta^{13}\text{C}$	$J(\text{C-H})$	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung	
167.3	-	-	$\text{C}=\text{O}$ an 8(16)	
161.3	-	-	$\text{C}=\text{O}$ an 15(16)	
148.3	-	-	19 ^{a)}	
143.0	-	-	3(4)	
136.5	-	-	8(16)	
134.4	-	-	18 ^{a)}	
134.2	160	6.62	9(15)	a) Zuordnung vertauschbar
58.0	190	3.57	11(13)	
52.0	145	3.78	OCH_3	
52.0	145	3.68	OCH_3	
46.4	145	3.05	2(5)	
44.7	145	3.86	10(14)	
44.7	145	3.05	1(6)	
41.5	145	3.31	7(17)	

Folgende Befunde sind für die Strukturzuordnung 112 maßgebend: Im ^1H -NMR-Spektrum tritt bei tiefem Feld ($\delta = 6.62$) ein Signal auf, welches nicht mehr die typische Norbornen-Pseudotriplett- sondern eine Dublett-Aufspaltung ($J = 2 \text{ Hz}$) aufweist. Die Gerüstprotonen sind gegenüber 111 größtenteils

zu tieferem Feld verschoben. Die C_5 -Symmetrie bleibt erhalten. Die Anzahl der Doppelbindungen erhöht sich auf vier. Der große Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der Oxiran-C-Atome ($\Delta\delta = 6.7$) gegenüber den Cyclobuten-C-Atomen 14(17) bzw. 2(5) ($\Delta\delta = 0.7$) beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von 111 und 112 macht die Struktur 112 wahrscheinlicher als die Struktur 113 (S. 89).

112 ist in C_6D_6 bis mindestens 160°C stabil und zeigt auch in diesem Temperaturbereich keine Veränderung im Protonenspektrum. Eine Cope-Umlagerung zu 113 (S. 89) ist nicht zu beobachten. Damit in Einklang steht auch die Tatsache, daß 112 weder bei direkter noch bei Aceton-sensibilisierter Lichtanregung wieder zu 111 cyclisiert. Es wird nur Lösungsmitteladdition und Polymerisation beobachtet. All diese Befunde weisen darauf hin, daß die Doppelbindungen in 112 schon soweit voneinander entfernt sind, daß eine Bindungsbildung zwischen ihnen nicht mehr möglich ist. Additionsprodukte mit Tetracyanethylen an den 1,5-Dien-Teil - ähnlich der Addition an Bullvalen (129) - werden nicht gefunden.

2.4.4 Direkte Belichtung von 38

Bei der direkten Belichtung ($\lambda > 280 \text{ nm}$; 70% Umsatz) von 38 entsteht laut DC- und ^1H -NMR-Kontrolle als einziges monomeres Produkt das "Photo-Cope"-Umlagerungsprodukt 89 in 60 Prozent Ausbeute. Die niedrige Ausbeute ist vermutlich durch Folgephotolysen von 89 (vgl. 88, S. 76) zu polymeren Produkten bedingt. Die Struktur 89 ergibt sich durch den Vergleich der ^1H -NMR-Daten mit 81 und 88 (s. Tab. 8, S. 75).

Bei 38 ist die bei Singulett-Anregung bevorzugte C(3)-C(9')-Verknüpfung zu 116 bzw. 117 nach Modellbetrachtungen sterisch nicht möglich (vgl. Thermolyse von 38, Kap. 2.5.4). Die nächste Reaktionsmöglichkeit, die das Molekül nun wahrnimmt, ist die Spaltung zum Diradikal 115, das wiederum aus sterischen Gründen nicht unter 2/9'- (wie z.B. 96, S. 73) oder 4/9'- sondern nur unter 4/7-Verknüpfung zu 89 rekombiniert. Die angestrebte $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition zu 114 kommt nicht zum Zuge (vgl. Kap. 2.7.1).

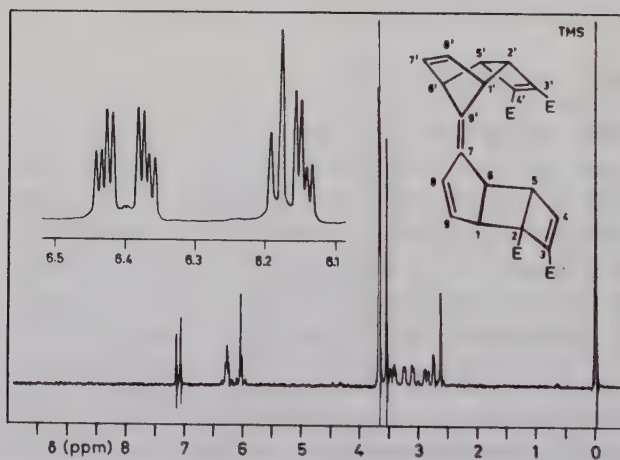
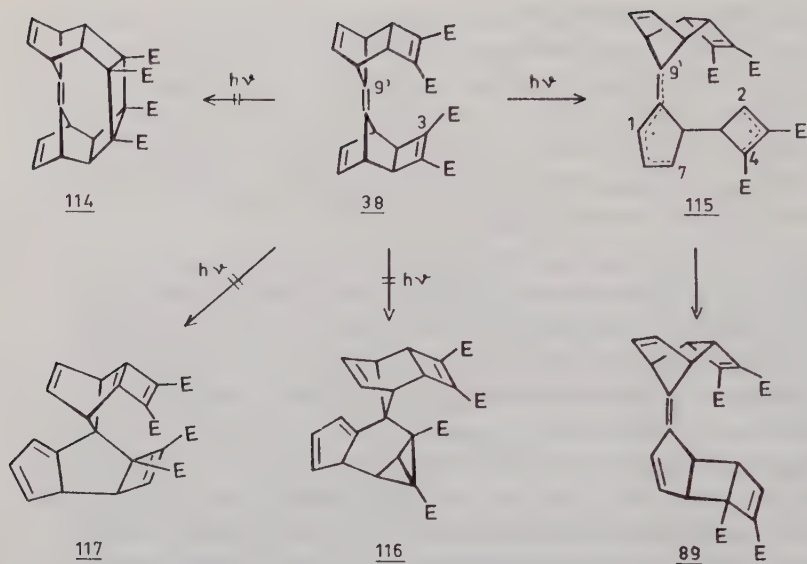


Abb. 48 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **89** in CDCl_3 (90 MHz, Ausschnitt 360 MHz).

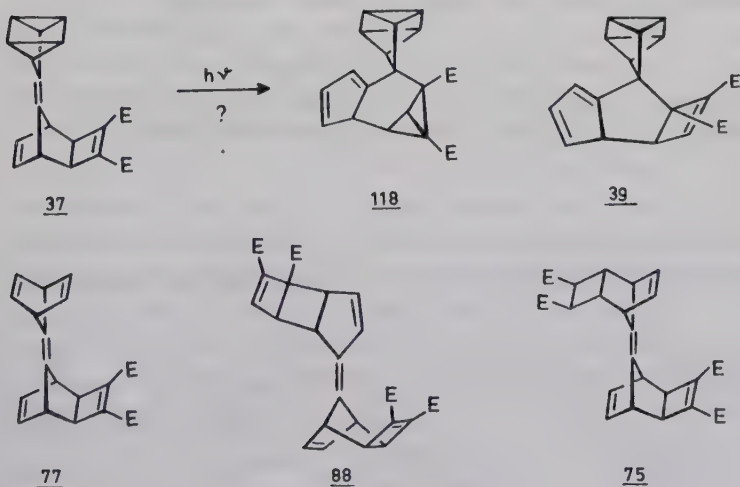
$\delta = 7.20$	s	4-H	$\delta = 3.65$	s	OCH ₃
6.43	dd	7'-H ^{a)}	3.54	dd	1-H
6.37	dd	8'-H ^{a)}	3.33	m	1'-H
6.18	d	8-H	3.19	m	6'-H
6.15	dd	9-H	2.95	dd	6-H
3.78	s	OCH ₃	2.82	d	5-H
3.77	s	2 OCH ₃	2.70	s _{AB}	2'-H, 5'-H

$J_{1,6} = 5$, $J_{1,9} = 3$, $J_{5,6} = 1.5$, $J_{8,9} = 6$, $J_{1,2'} = 1$, $J_{1,8'} = 3$, $J_{5,6'} = 1$, $J_{6,7'} = 3$, $J_{7,8'} = 5.5$ Hz.

2.4.5 Direkte Belichtung der 9-Methylen-exo-tricyclo[4.2.

$1.0^{2,5}$]nona-3,7-dien-Derivate 37, 77, 88 und 75

Die 9-Methylen-exo-tricyclo[4.2.1. $0^{2,5}$]nona-3,7-dien-Derivate 37, 77, 88 und 75 wurden als mehr oder weniger "gestrippte", vereinfachte Modelle von 16 in diese Untersuchungen miteinbezogen. Sie bringen bei direkter Belichtung den von J.WERP (45) untersuchten Systemen ähnliche Ergebnisse: Im UV-Spektrum sind die Änderungen an einer Absorptionzunahme manifestiert. Nach der DC-Analyse entstehen aber nur



a) Zuordnung vertauschbar.

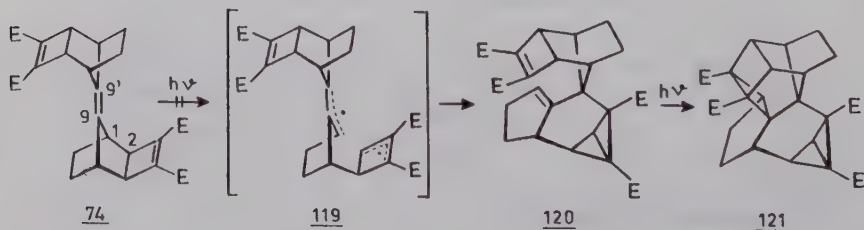
Polymere. Im Einklang damit weisen die ^1H -NMR-Spektren vor- und nach Chromatographie keine Signale einer neuen Verbindung auf. Nach Zugabe von Methanol zum Rohprodukt oder zu den einzelnen Fraktionen der Chromatographie kristallisiert nur das jeweilige Ausgangsmaterial aus. Bemühungen, im Falle von 37 die vermutlichen Primärprodukte 118 und 39 bei Raumtemperatur mit ADM abzufangen, blieben erfolglos. Das Abfangen der Primärprodukte bei höheren Temperaturen verbietet sich bei 37 und 77 wegen der thermischen Labilität des Ausgangsmaterials (Kap. 2.5.1). Bei den Derivaten 88 und 75 sind intermolekulare Abfangversuche aufgrund der sterischen Hinderung in den hypothetischen Produkten ohnedies aussichtslos.

Die Belichtung von 77 und 75 ist auch im Hinblick auf die Photochemie von 68 (S. 82) von Interesse. Die dort beobachtete $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition kommt hier offensichtlich nicht zum Zuge.

2.4.6 Direkte Belichtung von 74

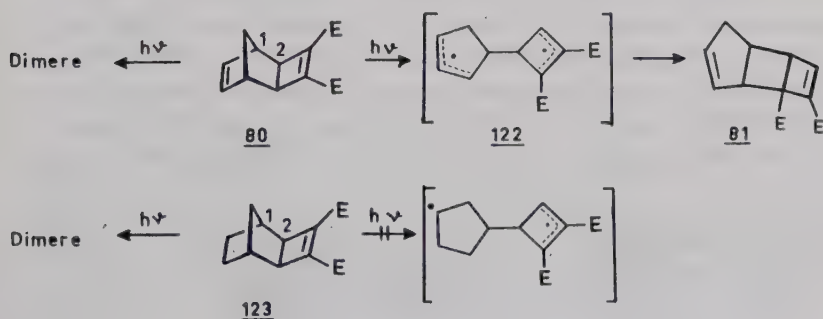
Im Epoxid 68 (Kap. 2.4.3) war eine der formal nicht an der Reaktion beteiligten Norbornen-Doppelbindungen von 16 verändert. Da auch die zweite nur die Rolle zu spielen scheint, daß sie die im Verlauf der Photoreaktion gebrochene σ -Bindung (1/2) schwächt, wurde auch ihre Notwendigkeit überprüft. Dafür wurde das entsprechende Tetrahydroderivat 74 (Kap. 2.3.2, S. 44) eingesetzt.

Bei direkter Belichtung von 74 ($\lambda > 280 \text{ nm}$; 65% Umsatz) fallen nur schwerlösliche und im DC wesentlich langsamer laufende Produkte an, die sich aus Methanol nicht umkristal-



lisieren lassen. Diese Befunde deuten auf Oligomere oder Lösungsmittel-Additionsprodukte hin. Die 250 MHz-FT- ^1H -NMR-Spektren der in CDCl_3 -löslichen Bestandteile der chromatographierten Fraktionen vermitteln ebenfalls keinen Hinweis auf monomere Strukturen wie z.B. 120 oder 121. Da sich die nicht-isomeren Produkte nicht vollständig lösen und nicht umkristallisieren lassen, wurde auf die weitere Charakterisierung verzichtet.

Das unter anderen zur Erklärung der im Vergleich mit 80 größeren photochemischen Stabilität der C-1/C-2 -Bindung in 123 gebrauchte Argument (57), daß die Triebkraft zur Bindungsspaltung wegen der geringeren Stabilisierungsmöglichkeiten in dem dabei entstehenden Diradikal ungenügend ist, wird durch den Befund der photochemischen Stabilität der C-1/C-2 -Bindung in 74 insofern entwertet, als das aus 74 entstehende Diradikal 119 durch die Doppelbindung C-9/C-9'

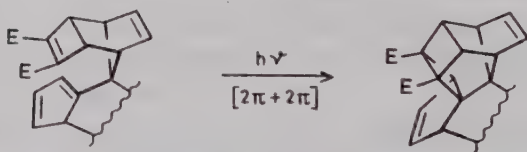


eine Stabilisierung gleicher Größenordnung wie das Diradikal 122 erfahren sollte. Es bleibt also vor allem das Argument der wesentlich geringeren σ - π -Wechselwirkung in 123 und 74 gegenüber 80 bzw. 16, was sich auch deutlich in den UV-Spektren dokumentiert.

2.4.7 Zusammenfassung-Diskussion-Ausblick

Wie nach theoretischen Vorstellungen (98) und präparativen Befunden erwartet (57,45,97), ist auch bei den hier untersuchten 9-Methylen-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-Derivaten die photochemische Spaltung der zentralen σ -Bindung (C-1/C-2) der zwei 1,5-Dien-Systeme - also die β -Spaltung (130) - der dominierende Prozeß. Die Cyclobuten-Butadien-Ringöffnung (39,57,131), die Di- π -methanumlagerung (132, 134), die 1,3-Verschiebung des 7-Methylen-norbornen-Systems (16) und die noch unbekannte [$2\pi+2\sigma$ (Cyclobuten)]-Cycloaddition (14) kommen nicht zum Zuge, nur die intramolekulare [$2\pi+2\pi$]-Cycloaddition (126) kann im Falle von 68 konkurrieren.

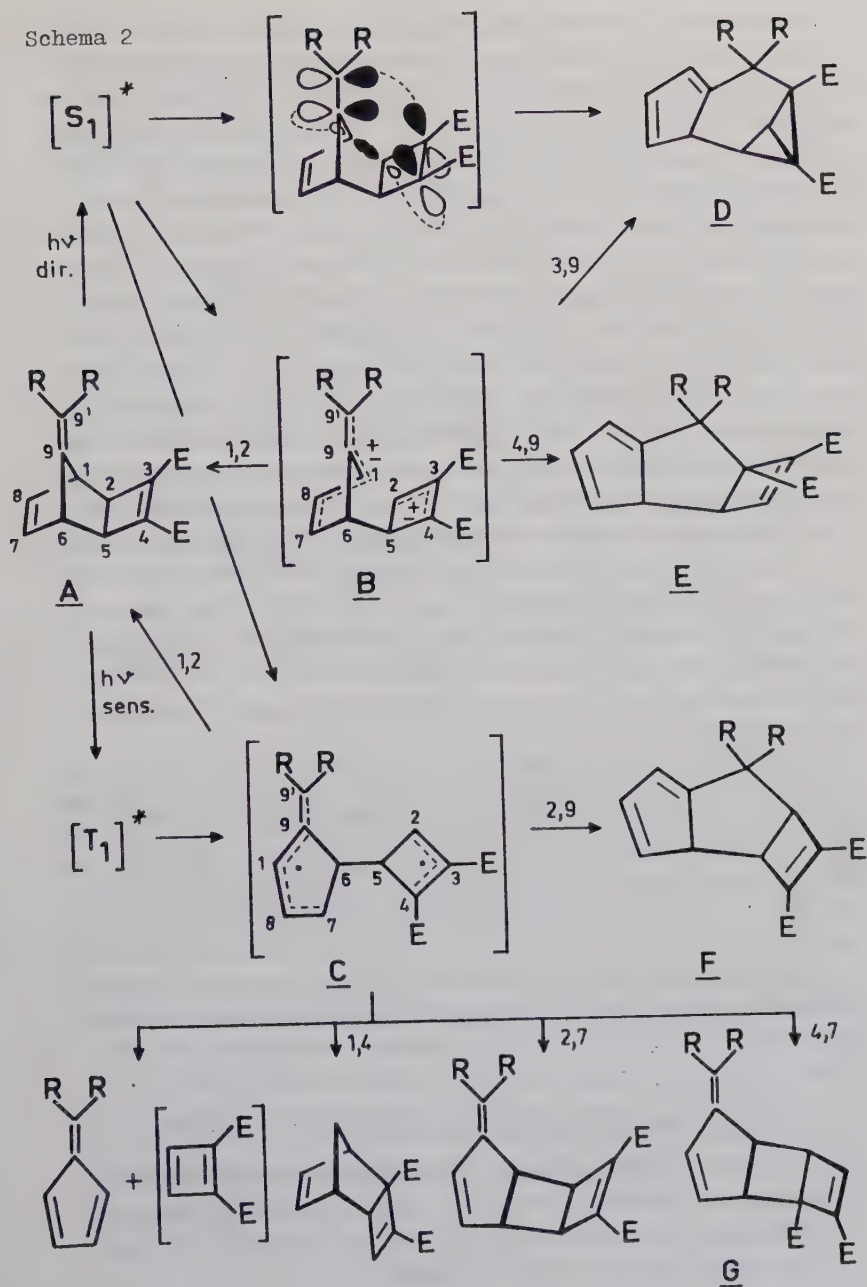
Die bei der Interpretation der Photolyseergebnisse der 9-Methylen-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-Derivate 82 (S. 50) (45), 37, 75, 77 und 88 (S. 93) bestehende Unsicherheit - bei direkter Anregung entstehen mehr als 95% nicht identifizierbare Produkte - bezüglich der Bildung (und relativen Anteile) der potentiellen Produkte D, E und F (Schema 2, S. 97) ist bei den Derivaten 16 und 68 und auch bei 38 insofern beseitigt, als in dem einen Fall (16 und 68) diese Primärprodukte durch den günstig angeordneten zweiten Malein-



ester-Chromophor intramolekular schnell zu stabilen Endprodukten abgefangen werden, und in dem anderen Fall (38) durch die sterische Abschirmung von C-9' die Entstehung dieser Produkte unmöglich gemacht wird.

Bei 16 läßt sich eine deutliche Abhängigkeit der Produktbildung von der Multiplizität der angeregten Zustände - also ein Spin-Korrelationseffekt - feststellen. Die bei Tripletanregung nicht auftretenden Primärprodukte D und E, die

Schema 2



aus einer C-3(4)/C-9'-Verknüpfung resultieren, werden bei Singulettanregung als Hauptprodukte erkannt. Die Primärprodukte nach Triplettanregung F und G (Schema 2, S. 97) lassen sich über das schon von W.EBERBACH (57) und J.WERP (45) formulierte Diradikal C zwanglos erklären. Fragmentierung ist nicht nachweisbar, es rekombinieren bevorzugt diejenigen C-Atome, die radikalstabilisierende Gruppen * tragen (4/7-Verknüpfung zu G), und für welche zur Reaktion günstige konformative Voraussetzungen (Pünfringbildung zu F) bestehen. Die elektronisch und konformativ sicherlich bevorzugte 4,9-Verknüpfung zu E scheitert offensichtlich an der gegenseitigen sterischen Behinderung der Estergruppe an C-4 und dem Norbornenteil an C-9' bei Annäherung der freien Valenzen. Für die Erklärung der nach direkter Anregung entstehenden Produkte D und E muß man daher eine bindende Beziehung zwischen C-3(4) und C-9' (röntgenographisch bestimmte Abstände, s. S. 22) vor dem vollständigen Bindungsbruch zu dem konformativ äquilibrierten Diradikal C postulieren. Dies wäre zum Beispiel bei einem konzertierten Prozeß denkbar. Allerdings ist sowohl der $[\pi 2a + \pi 2a + \sigma 2s]$ -Prozeß zu D als auch die Cope-Umlagerung zu E nach dem Woodward-Hoffmann-Formalismus (1) photochemisch "verboten" **

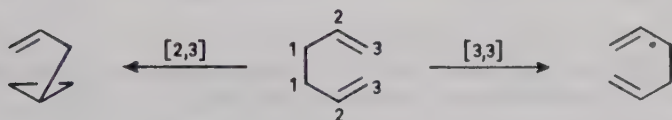
Eine andere Theorie von L.SALEM (135), N.J.TURRO (136), J.MICHL(137) und W.G.DAUBEN (138) bietet sich zur Erklärung des Spin-Korrelationseffekts bei A an. Demnach liegt bei Gleichheit aller anderen Faktoren ein diradikaloides Minimum auf der S_1 -Hyperfläche bevorzugt in einer "tight"-Geometrie vor, bei der die freien (ionischen) Valenzen räumlich nahe beieinander liegen, während eine diradikaloides Struktur auf der T_1 -Hyperfläche bevorzugt in einer "loose"-Geometrie

* Die Radikalstabilisierungsenergie der Methylestergruppe wird mit $5.5 \pm 2 \text{ kcal/Mol} = 23 \pm 8 \text{ kJ/Mol}$ angegeben (100).

** Eine unter gleichzeitiger Beteiligung aller 8 Elektronen erfolgende Isomerisierung von 16 zu 84 bzw. 85 jeweils in einem $[\pi 2s + \pi 2a + \pi 2a + \sigma 2s]$ -Prozeß wäre nach diesem Formalismus photochemisch erlaubt.

vorliegt, bei der die freien (radikalischen) Valenzen soweit als möglich voneinander entfernt sind. C (Schema 2, S. 97) sollte also die "loose"-Geometrie besitzen, während beim partiell ionischen [‡] Diradikaloid B in der "tight"-Geometrie die 3(4)/9'-Verknüpfung zu D und E möglich sein sollte. Mit dieser Erklärung läßt sich auch die für ein Cyclobutenyl-Radikal ungewöhnliche, für ein Cyclobutenyl(Homocyclopropenyl)-Kation jedoch bekannte (140) Reaktivität am zentralen Atom des Allylsystems bei dem Prozeß B → D verstehen. Allerdings sind noch zu wenig Daten (Produkt- und Quanten-Ausbeuten in Abhängigkeit von Substituenten und Lösungsmittel usw.) verfügbar, um solche Spekulationen zu erhärten.

Substituenteneffekte im System A sollten auch Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Bedingungen und Voraussetzungen der [2,3]-Verschiebung (zu D) und der [3,3]-Verschiebung (zu E) erlauben. Als photochemische Desaktivierung von



1,5-Hexadienen in kondensierter Phase ^{‡‡} sind beide Prozesse eher ungewöhnlich. Zwar mehrten sich in der Literatur die Beispiele von Photoumwandlungen (142) im Sinne von sigmatropen [3,3]-Verschiebungen häufig in Konkurrenz zur [1,3]-Verschiebung nach erfolgter β -Spaltung (130). Für [2,3]-Verschiebungen sind unseres Wissens keine Beispiele bekannt;

[‡] Über ein partiell ionisches Diradikal wurde zum Beispiel auch die thermische Isomerisierung von Quadricyclanon erklärt (43, 139).

^{‡‡} Zur Quecksilber(³P₁)sensibilisierten Isomerisierung von 1,5-Hexadien in der Gasphase siehe (141).

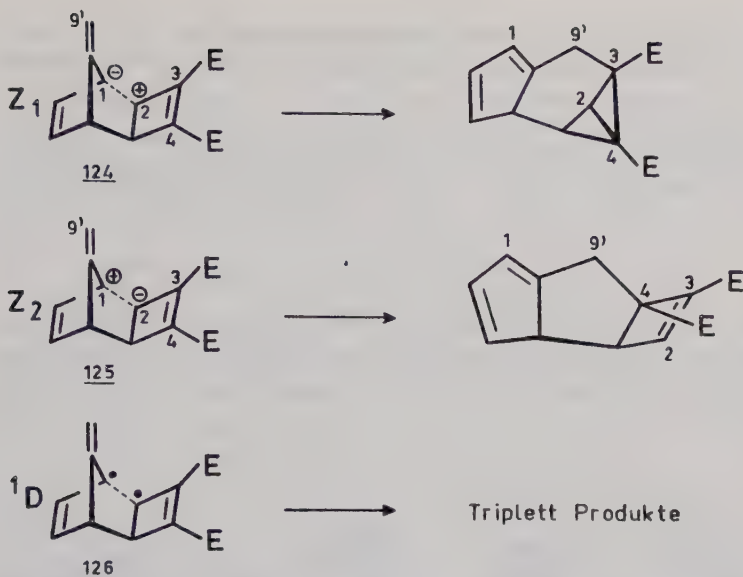
allerdings ist die Analogie zur wohlbekannten und gut untersuchten "Photo-Diels-Alder"-Reaktion von 1,3,5-Hexatrienen unverkennbar (143,126).



Die Stereospezifität dieser "Photo-Diels-Alder"-Reaktion wird neuerdings auch über zwitterionische Zwischenstufen erklärt (138a), die nach Rechnungen dann auftreten, wenn sich die Allyleinheiten im photochemisch angeregten Hexatrien senkrecht zueinander verdrillen (135c).



Dieser "Sudden Polarisation" Effekt wird auch zur Erklärung ähnlicher photochemischer Befunde herangezogen (135b). Möglicherweise - aber dies ist noch sehr spekulativ - tritt im System A (Schema 2, S. 97) nicht durch Verdrillung der zentralen Ethyleneinheit (wie bei den Hexatrienen), sondern durch Dehnung der σ -Bindung (1/2) ebenfalls eine Polarisierung im angeregten Zustand ein. Im speziellen Falle von 16 liegen dann die elektronischen Zustände der Diradikaloide 1D , Z_1 und Z_2 (S.101) energetisch so dicht beieinander, daß das System aus allen drei Zuständen reagiert. Wie schon erwähnt vermag das Cyclobutenylkation in 124 die Bicyclobutanbildung einfach zu erklären (140). Cyclobutenylanionen zeigen keine Tendenz zur 1,3-Überbrückung (144); dementsprechend rekombiniert das Cyclobutenylanion in 125 mit C-4. Die Produkte aus 1D (126) sollten ungefähr den Triplet-Produkten entsprechen. Auf den ersten Blick verwunderlich ist die offensichtliche Begünstigung der Bildung von 124 gegenüber 125 aus angeregtem 16, die nach der Substitution nicht zu erwarten ist. Nach neueren Rechnungen jedoch (145) fließt bei der "Sudden Polarisation" die negative La-



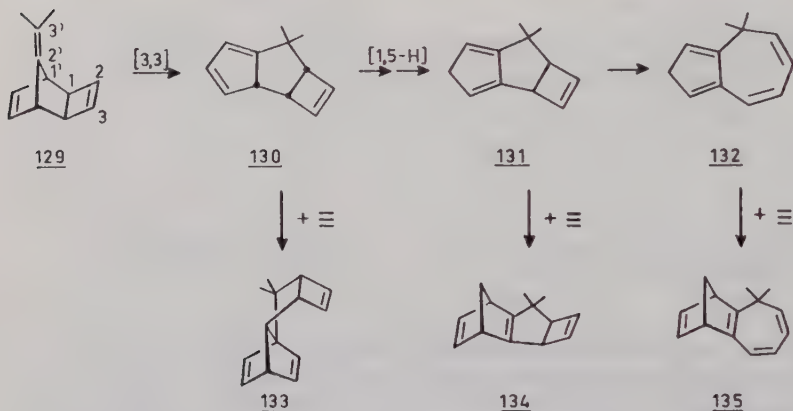
dung bevorzugt in das pyramidale Zentrum, welches sich bei einsetzender Bindungsspaltung C(1)-C(2) in 124 und 125 an C(1) befindet.

Im System 16 kann zwar erstmals die photochemische Bildung der sehr labilen Cyclopentadien-Derivate aus 9-Methylen-tricyclononadienen indirekt gesichert werden, die Messung von Quantenausbeuten und die genaue Analyse der Primärprodukte ist wegen der schnellen intramolekularen Folgereaktion nicht möglich. Für die Überprüfung der oben angeführten Hypothese wären an C-9' unterschiedlich substituierte Systeme des Typs 127 geeignet, da hier die Cyclopentadien-Produkte 128 keine 1,5-H-Verschiebungen eingehen können und gegen Dimerisierung bzw. Polymerisation weniger empfindlich sein sollten.

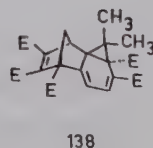
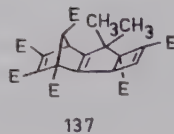
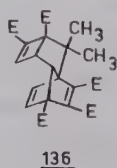


2.5 Thermolyse von 9-Methylen-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Derivaten

Die Tendenz des 9-Methylen-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Systems 129, schon ab ca. 70°C eine Cope-Umlagerung zu 130 einzugehen, wurde von J.WERP (45) an einer Vielzahl von



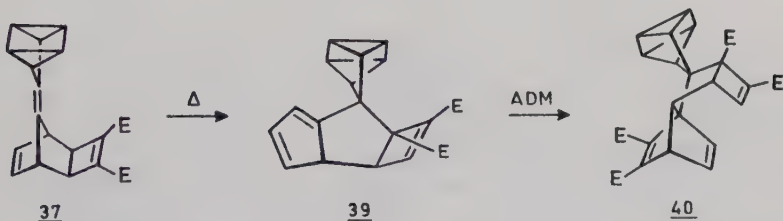
hochsubstituierten Derivaten festgestellt. Primärprodukte vom Typ 130, die bekanntermaßen (45,115,118-123) instabilen gespannten 1,5-annelierten Cyclopentadiene, entzogen sich zwar dem direkten Nachweis; 130 und Folgeprodukte, wie das 1,5-H-Verschiebungsisomere 131 oder das entsprechende Cyclobuten-Butadien-Ringöffnungsprodukt 132, konnten jedoch mit reaktiven Dienophilen zu Derivaten von 133, 134 und 135 abgefangen werden. Beispiele solcher Abfangprodukte sind 136, das zwar nur auf Grund eines ¹H-NMR-Spektrums wahrscheinlich gemacht wurde, 137 und 138, das in der zu 135 valenztautomerer Norcaradienform vorliegt. Von 138 und einem einfachen Abkömmling liegen Röntgenstrukturanalysen vor.



Mit den ADM-Addukten an Biquadricyclanylidin haben wir nun Derivate von 129 in der Hand, bei denen Abfangversuche beim Primärprodukt 130 eine Chance haben sollten; speziell in 16 sind die geometrischen Gegebenheiten so, daß das instabile Primärprodukt oder eine Zwischenstufe dem intramolekularen Zugriff offen sein müßte.

2.5.1 Thermolyse von 37 und Struktur von 40

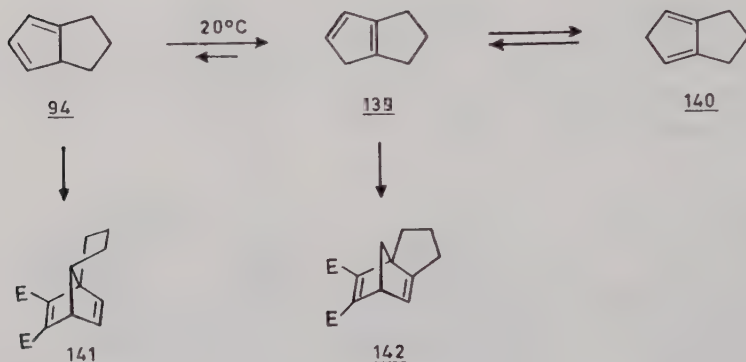
Das Auftreten von 40 als Nebenprodukt (ca. 3%) im Produktgemisch der ADM-Addition an Biquadricyclanylidin (Kap. 2.2.1) ist ein deutlicher Hinweis auf eine auch bei 37 stattfindende Cope-Umlagerung zu 39.



Tatsächlich ergibt ein Kontrollversuch in C_6D_6 , daß sich 37 bei einer Temperatur von $80^\circ C$ mit einer Halbwertszeit von ca. 5 h zersetzt. Dabei entstehen laut 1H -NMR-Spektrum, wie erwartet, eine Vielzahl (mindestens 5) von Produkten, deren Signale sich auch im 180 MHz-Hochfeld-Spektrum nicht zuordnen lassen. Der Versuch, die Produkte zu chromatographieren oder zu kristallisieren, scheiterte an ihrer Polymerisationsempfindlichkeit. Die Vielzahl der Produkte ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß von 39 schon allein 7 verschiedene 1,5-H-Verschiebungsisomere im Cyclopentadien-Teil möglich sind.

Mit 40 liegt erstmals ein voll analysierbares Abfangprodukt des primär entstehenden Cope-Umlagerungsprodukts vor. Die Addition von ADM erfolgt bei 39 schneller als die 1,5-H-Verschiebung. Die andere Möglichkeit, daß aus dem Gleichgewicht

der 1,5-H-Verschiebungsisomeren bevorzugt das 1,5-annelierte Cyclopentadienderivat mit ADM reagiert, ist nach den Ergebnissen von M.S.BAIRD (115) wenig wahrscheinlich. Dieser konnte zwar bei -20°C entstehendes 94 mit ADM als 141 abfangen, bei Raumtemperatur erhielt er aber nach Zugabe von ADM zu dem Gemisch 139/140 das Addukt 142.

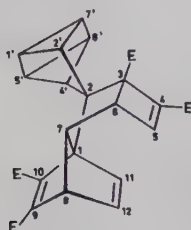


Die Struktur 40 ergibt sich aus den spektroskopischen Befunden und nachfolgenden chemischen Reaktionen. MS-Spektrum und Elementaranalyse weisen 40 als ADM-Bisaddukt an Biquadricyclanylid aus. ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten bestätigen den Erhalt eines Quadricyclangerüsts. Der entsprechend substituierte Cyclobutenring ist durch die tiefe Lage und kleine Kopplungskonstante von 5-H angezeigt (s. Tab: 12, S. 105 und Abb. 8, S. 20). Das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 247 \text{ nm} (8200)$) und die tiefe Lage der mit 5 Hz koppelnden olefinischen Protonen sind gut mit einem Ester-disubstituierten Norbornadien-teil vereinbar.

Zum Beweis der Norbornadien-Teilstruktur und zur Feststellung, von welcher Seite sich ADM an das Cyclopentadiensystem in 39 addiert, also zur Unterscheidung der Strukturen 40 und 145 (S. 106), werden folgende Umwandlungen vorgenommen:

Tab. 12: ^{13}C - (25 MHz) und ^1H - (360 MHz) NMR-Daten von 40 in CDCl_3 (vgl. Abb. 8, S. 20).

$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Zuordn.	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung
170.9	-	CO an 3	58.3	-	2 ^{b)}
166.8	-	CO	52.0	3.75	OCH_3
163.7	-	CO	51.7	3.73	OCH_3
161.9	-	CO	51.6	3.72	OCH_3
157.7	-	9 ^{a)}	51.3	3.61	OCH_3
154.5	6.76	11	51.3 ^{c)}	4.16	8
152.7	-	10 ^{a)}	50.2 ^{c)}	3.42	6
146.8	6.42	12	31.3	1.84	2 ^{d)}
134.7	6.70	5	28.3	1.72	4 ^{d)}
131.2	-	4	18.6	1.61	1 ^{e)}
85.9	3.49	7	17.3	1.52	5 ^{e)}
79.8	-	3 ^{b)}	17.2	1.52	6 ^{e)}
72.6	-	1 ^{b)}	16.2	1.46	7 ^{e)}



$$J_{5,6} < 1, J_{6,7} = 7, J_{7,8} < 1, \\ J_{8,12} = 3, J_{11,12} = 5 \text{ Hz.}$$

40 wird zu 143 photoisomerisiert, welches dann in einer intramolekularen Bishomo-dien-Addition zu 144 (s. S. 106) thermolysiert wird. Das ^1H -NMR-Spektrum von 144 weist keine olefinischen Protonen auf. Dieser Befund schließt die ohnehin unwahrscheinliche Struktur 145 aus.

Bei direkter Belichtung ($\lambda > 280 \text{ nm}$) von 40 entsteht als einziges isomeres Produkt (DC- und ^1H -NMR-Kontrolle) das $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddukt des Norbornadienchromophors in 75 Prozent Ausbeute. Die $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition der Norbornadien-

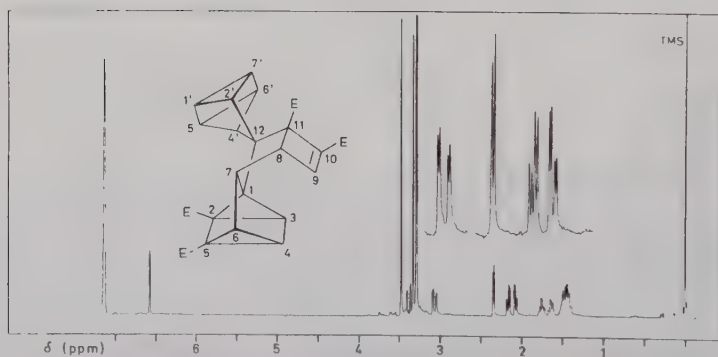
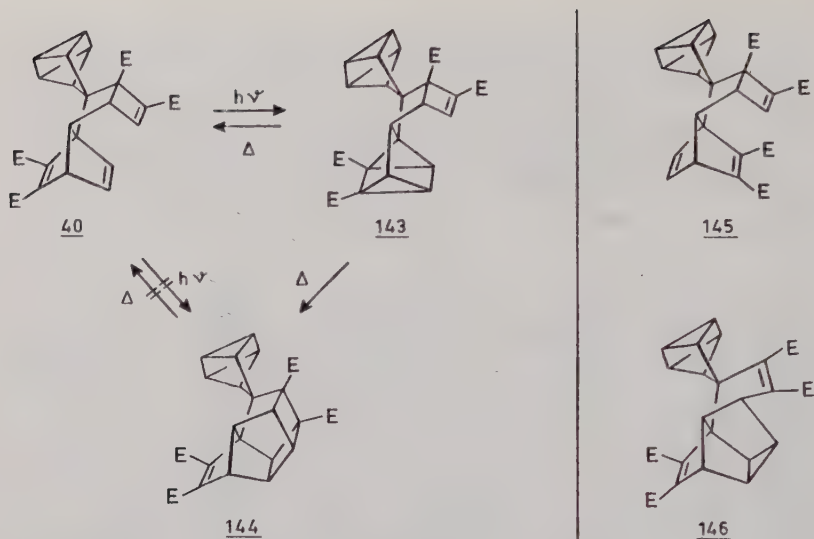


Abb. 49 ^1H -NMR-Spektrum von 143 in C_6D_6 (180 MHz).

C_6D_6	CDCl_3			C_6D_6	CDCl_3		
$\delta = 6.57$	6.91	d	9-H	$\delta = 3.06$	3.41	dd	7-H
3.47	3.72	s	OCH_3	2.33	2.37	d	3-H
3.38	3.63	dd	8-H	2.16	2.65	dd	4-H
3.33	3.69	s	OCH_3	2.07	2.45	dd	6-H
3.28	3.63	s	OCH_3	1.8-1.4		m	6H
3.28	3.63	s	OCH_3	1.7-1.1		m	6H

$J_{3,4} = 2$, $J_{4,6} = 4$, $J_{6,7} = 1.5$, $J_{7,8} = 7.5$, $J_{8,9} < 1$ Hz.

doppelbindung mit der Cyclobutendoppelbindung zu 144 kann offensichtlich nicht konkurrieren. 143 läßt sich chromatographisch von 40 abtrennen und fällt aus Methanol in farblosen Kristallen an. Das Protonenspektrum (Abb. 49, S. 106) läßt sich leicht interpretieren: Das olefinische Cyclobuten-Proton bleibt erhalten, die Norbornadien-Protonen verschwinden und neue Signale mit für Quadricyclane typischen Kopplungskonstanten (146) tauchen auf.

Bei 110°C isomerisiert 143 zu 40 Prozent in einer für carbocyclische Quadricyclane typischen $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu 40 und zu 60 Prozent in einer intramolekularen Bishomo-dien-Addition zu 144. Daß 143 nicht über 144 zu 40 (s. S. 106) reagiert, ist durch einen Kontrollversuch belegt. 144 ist bis mindestens 150°C in C_6D_6 stabil.

Die Struktur 144 ergibt sich aus den NMR-Daten. Im Protonenspektrum sind die olefinischen H-Atome verschwunden. Der unsubstituierte Quadricyclanteil bleibt erhalten. Die Kopplungskonstante $J_{10,12} = 5$ Hz ist zwar für eine Vierbindungskopplung recht groß, bei gewinkelten Cyclobutanen mit der

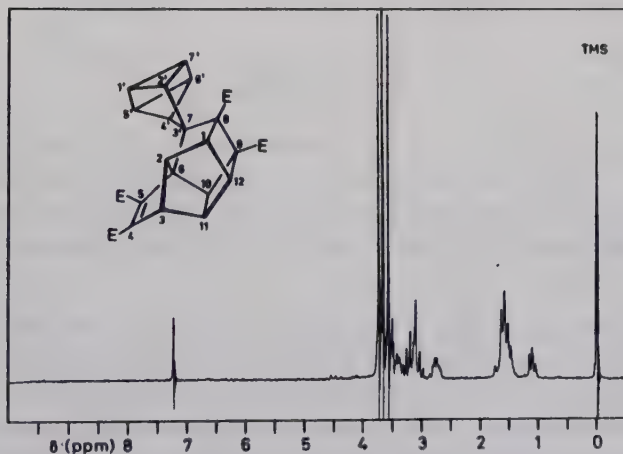


Abb. 50 1H -NMR-Spektrum von 144 in $CDCl_3$ (90 MHz).

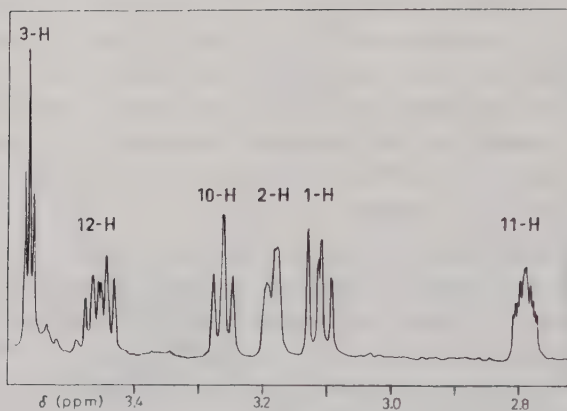


Abb. 51 ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt) von 144 in CDCl_3 (360 MHz).

$\delta = 3.81$	s	OCH_3	$\delta = 3.19$	d(br)	2-H
3.73	s	2 OCH_3	3.11	dd	1-H
3.64	s	OCH_3	2.79	m	11-H
3.57	dd	3-H	1.7-1.4	m	5H
3.46	ddd	12-H	1.13	m	1H
3.26	dd	10-H			

$J_{1,2} = 5.5$, $J_{1,12} = 7.5$, $J_{2,3} = 2$, $J_{2,11} = 1$, $J_{3,11} = 2$,
 $J_{10,11} = 6$, $J_{10,12} = 5$, $J_{11,12} = 4$ Hz.

"W"-Anordnung der Protonen in starren Gerüsten jedoch keine Seltenheit (147). Die auf Grund der Kopplungsverhältnisse durchaus mögliche Alternativstruktur 146 (S. 106) wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur zwei olefinischen C-Atomen ausgeschlossen.

Die Reaktion 143 $\rightarrow$ 144 ist das erste Beispiel einer intramolekularen Bishomo-dien-Addition (Übersicht s. S. 16f). Da die Quadricyclan-Teilstruktur und das Dienophil durch das Kohlenstoffgerüst starr miteinander verbunden sind, muß die gegenseitige Anordnung der Reaktanden einer Phase des Übergangszustandes der Bishomo-dien-Addition entsprechen. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich

mit dem Thermolyseverhalten von 147 (Kap. 2.7.3.1), der die wichtige Rolle der Winkelverhältnisse zwischen den π -Orbitalen des Dienophils und den Walsh-Orbitalen des Quadricyclans bei etwa gleichem Abstand der Reaktanden erhellt (Abb. 52). Bei der Thermolyse von 147 bei 160°C wird nur die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu 148 beobachtet. Das über 148 photochemisch zugängliche Bishomo-dien-Additionsprodukt von 147 reagiert unter den obigen Thermolysebedingungen definiert zu 150.

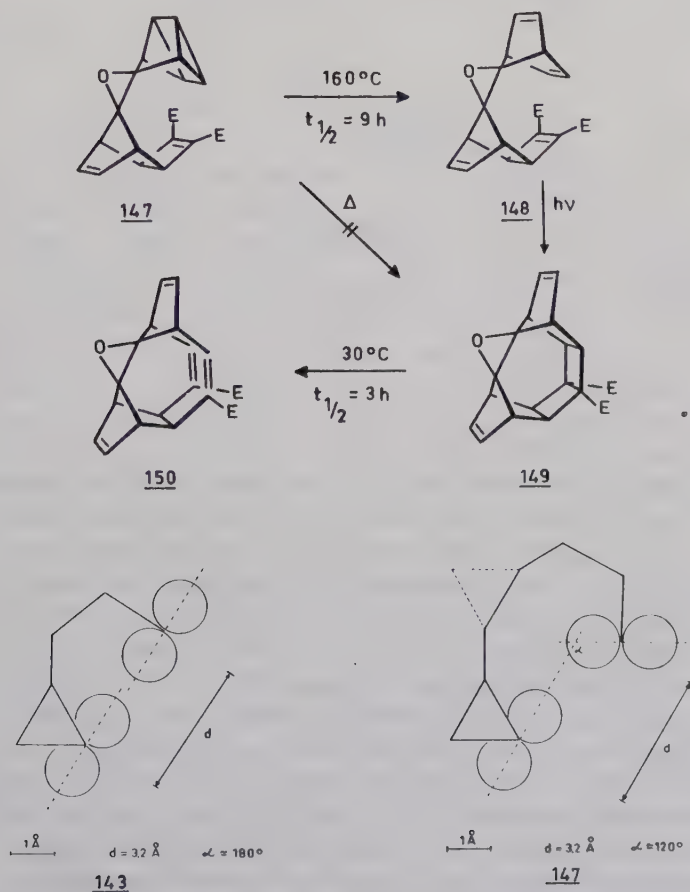
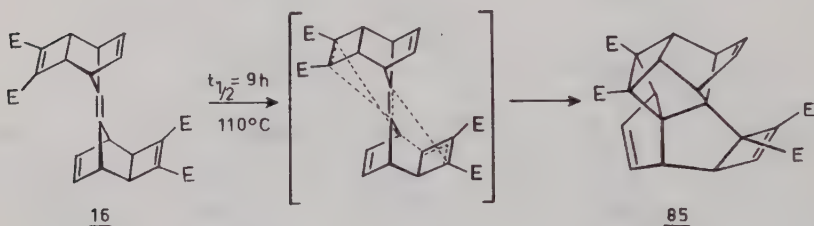


Abb. 52 Orbitalausrichtungen in 143 und 147.

2.5.2 Thermolyse von 16

Auch 16 ist thermolabil. Bei 110°C isomerisiert 16 in C₆D₆ einheitlich und quantitativ (DC- und ¹H-NMR-Kontrolle) zu 85 (t_{1/2} ca. 9 h). Bei der Thermolyse in ADM (13 h, 110°C) werden neben ADM-Oligomeren (148) quantitativ nur 16 und 85 isoliert. Ein mögliches Zwischenprodukt kann also so nicht abgefangen werden. 85 kristallisiert aus Methanol in blättrigen, farblosen Kristallen. Bei 170°C wandelt sich 85 um (s. Kap. 2.6).



2.5.2.1 Struktur von 85

Die Struktur 85 ist neben den üblichen Daten durch den Vergleich der NMR-Spektren mit denen von 84 und 90 belegt (s. Abb. 33, S. 58). Der "obere" Molekülteil mit dem geschlossenen Ring von 6 Methin-C-Atomen weist vergleichbare spektrale Eigenschaften auf. Im "unteren Molekülteil" ist durch das olefinische Proton bei $\delta = 6.85$ ($J = 1$ Hz) und durch nur eine α, β -ungesättigte C=O -Resonanz ($\delta = 161.4$) das Substitutionsmuster des Cyclobutenrings ausgewiesen, der durch die Cyclobuten $\rightarrow$ Butadien-Ringöffnung bei 170°C (Kap. 2.6) bestätigt wird. Die Protonen 6-H und 7-H sind mit $J_{6,7} = 8$ Hz erwartungsgemäß cis-ständig (vgl. S. 79). Die Zuordnung der ¹³C- und ¹H-NMR-Signale beruht auf H/H- und H/¹³C-Entkoppelungsexperimenten. Sie steht in guter Übereinstimmung mit der Analyse von 84 und 90 (vgl. Abb. 33, S. 58).

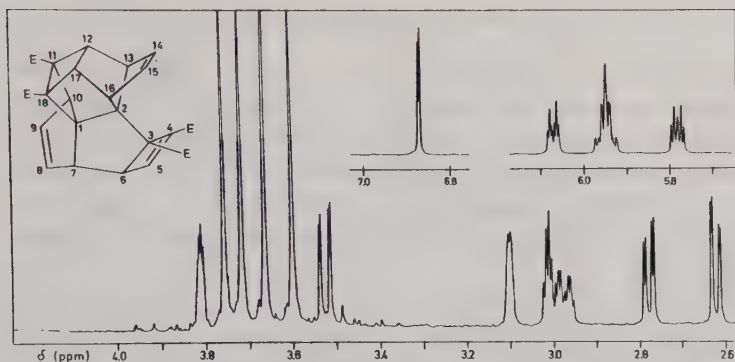


Abb. 53 ^1H -NMR-Spektrum von 85 in CDCl_3 (360 MHz).

Tab. 13: ^{13}C - (25 MHz) und ^1H - (360 MHz) NMR-Daten von 85 in CDCl_3 .

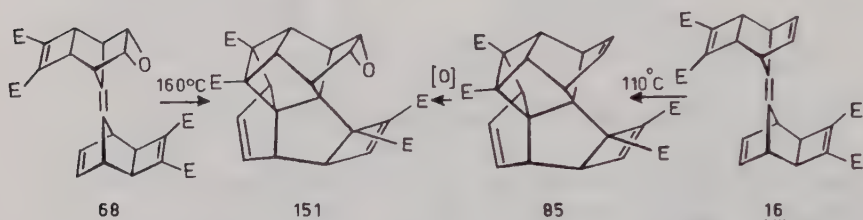
$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Zuordn.	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Zuordnung
172.1	-	CO	62.0	-	3
171.6	-	CO	58.9	3.51 dd	6
169.8	-	CO	56.5	3.81 m	16
161.4	-	CO an 4	52.0	3.75 s	OCH_3
148.9	6.85 d	5	51.6	3.71 s	OCH_3
139.4	-	4	51.5	3.65 s	OCH_3
134.5	6.07 ddd	9		3.60 s	OCH_3
133.5	5.78 ddd	8	50.0	3.09 m	13
133.0	5.95 s $\underline{\text{AB}}$	15	49.0	3.01 m	10
131.1	5.95 s $\underline{\text{AB}}$	14	47.9	-	18 ^{b)}
76.4	-	1 ^{a)}	46.5	2.77 dd	17
73.6	-	2 ^{a)}	45.0	2.97 m	7
62.5	-	11 ^{b)}	42.9	2.62 dd	12

$J_{5,6} = 1$, $J_{6,7} = 8$, $J_{7,8} = 2$, $J_{7,9} = 1.5$, $J_{7,10} = 1.5$,
 $J_{8,9} = 5.5$, $J_{8,10} = 2$, $J_{9,10} = 1.5$, $J_{12,13} = 1$, $J_{12,17} = 6.5$,
 $J_{13,14} = 1$, $J_{13,15} < 1$, $J_{14,15} = 5.5$, $J_{14,16} < 1$, $J_{15,16}$
 $= 3$, $J_{16,17} = 1.5$ Hz.

a), b) Zuordnung vertauschbar.

2.5.3 Thermolyse von 68 und Epoxidierung von 85

68 ist kinetisch auffallend stabiler als 16. Bei vergleichbarer Umwandlungsgeschwindigkeit ($t_{1/2}$ ca. 9 h) beträgt die Isomerisierungstemperatur jetzt 160°C statt 110°C . Der bei 16 verschwindend geringe Polymeranteil wächst bei der Thermolyse von 68 bei einem Umsatz von 75 Prozent auf ca. 10 Prozent. Das Produkt 151 läßt sich chromatographisch abtren-



nen und kristallisiert aus Methanol. Der alternative Zugang zu 151 über die Epoxidierung von 85 läßt sich präparativ nicht so einfach bewerkstelligen. Bei der Umsetzung von 85 mit *m*-Chlorperbenzoesäure in heterogen gepufferter Lösung entstehen nach DG-Kontrolle schon bei geringen Umsätzen ausser Polymeren mindestens 4 Produkte, von denen sich durch Kombination von Chromatographie und fraktionierter Kristal-

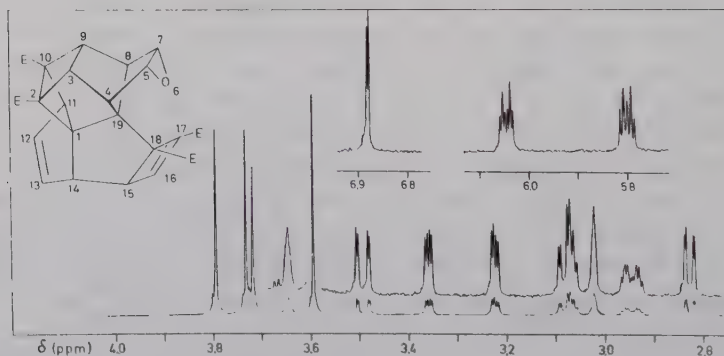


Abb. 54 ^1H -NMR-Spektrum von 151 in CDCl_3 (360 MHz).

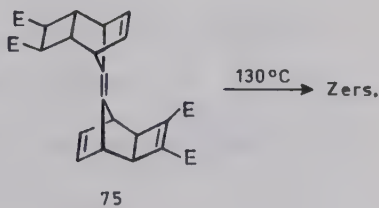
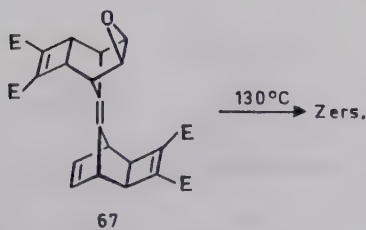
$\delta = 6.88$	d	16-H	$\delta = 3.49$	dd	15-H
6.05	ddd	12-H	3.36	dd	5-H
5.80	ddd	13-H	3.22	dd	7-H
3.79	s	OCH ₃	3.08	dd	3-H
3.73	s	OCH ₃	3.07	m	11-H
3.72	s	OCH ₃	3.02	m	8-H
3.65	m	4-H	2.94	m	14-H
3.59	s	OCH ₃	2.83	dd	9-H

$J_{3,4} = 1.5$, $J_{3,9} = 6.5$, $J_{4,5} = 1.5$, $J_{5,7} = 3.5$, $J_{7,8} = 1.5$,
 $J_{8,9} = 1$, $J_{11,12} = 1.5$, $J_{11,13} = 2$, $J_{11,14} = 2$, $J_{12,13} =$
 5.5 , $J_{12,14} = 1.5$, $J_{13,14} = 2$, $J_{14,15} = 8$, $J_{15,16} = 1$ Hz.

lisation 151 in 16 Prozent Ausbeute neben 13 Prozent Ausgangs-
material isolieren läßt. Die anderen Produkte lassen sich
nicht rein isolieren und werden deshalb nicht charakterisiert.
Die Struktur 151 ist durch den $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit 85 und
dem durch Röntgenstrukturanalyse bestätigten 109 gesichert.

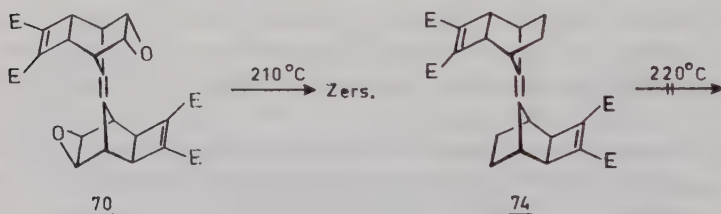
2.5.4 Thermolyse anderer 9-Methylen-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]- nona-3,7-dien- und -3-nonen-Derivate

Die Derivate 67 und 75 isomerisieren erwartungsgemäß bei
 130°C in C_6D_6 mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung
von 10 h. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich keine neuen Signale
erkennen. Nach Chromatographie läßt sich außer Ausgangspro-
dukt keine Substanz isolieren. Vermutlich findet in beiden
Fällen zunächst die Cope-Umlagerung statt. Die gegenüber 16
erhöhte Temperatur von 130°C ist zum Teil auch durch den sta-
tistischen Faktor bedingt. Im Falle von 67 können die im

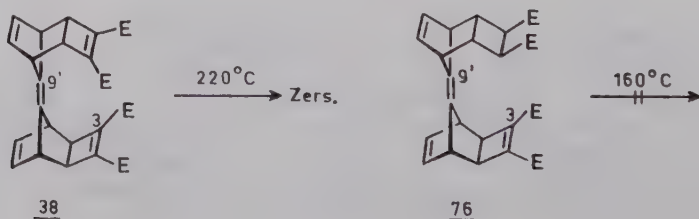


Cope-Produkt sehr nahen Ester-Sauerstoffatome den günstig angeordneten Epoxid-Ring intramolekular zu Zwischenprodukten öffnen, die unter den Reaktionsbedingungen offensichtlich polymerisieren. Bei 75 kann wie schon bei 37 (S. 103) auf Grund des Fehlens der gegenüberliegenden Doppelbindung das labile Cope-Produkt oder eine Zwischenstufe intramolekular nicht zu einem stabilen Endprodukt abgefangen werden.

Von den an den Norbornen-Doppelbindungen epoxidierten bzw. hydrierten Derivaten 70 und 74 zersetzt sich in säurefreiem Tetrachlorethylen 70 bei 210°C zu nicht isolierbaren Produkten, während 74 bei 220°C noch stabil ist. Dies macht wahrscheinlich, daß bei 70 eher eine Epoxid-Öffnung als eine Cope-Umlagerung stattfindet.



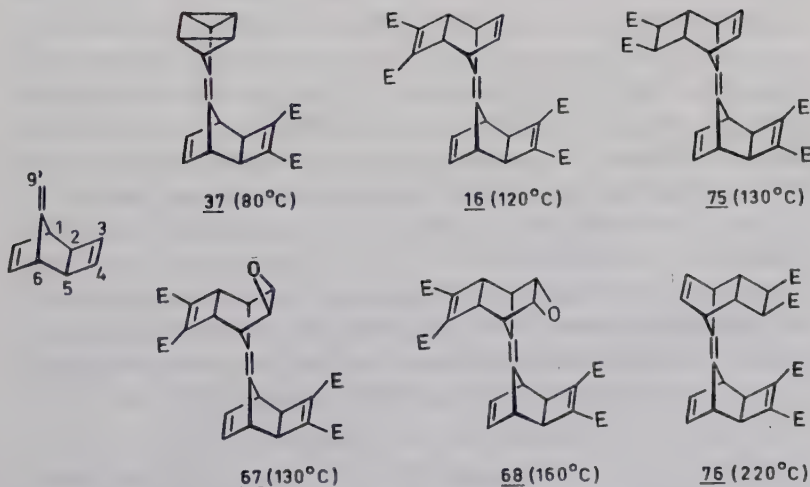
Bei den "syn"-Addukten 38 und 76 findet bis 160°C in C_6D_6 keine Reaktion statt. 38 zersetzt sich bei 220°C in säurefreiem Tetrachlorethylen mit einer Halbwertszeit von ca. 4 h. Vermutlich ist die für eine Cope-Umlagerung notwendige Annäherung von C-3 an C-9' durch die "syn"-ständigen Cyclobutanringe sterisch erschwert, daß bis 160°C keine Reaktion eintritt. Welcher Prozeß bei 220°C in 38 stattfindet, ist ungeklärt.



2.5.5 Diskussion

Wie nach den Ergebnissen von J.WERP (45) erwartet, isomerisieren die Verbindungen 37 und wahrscheinlich auch 75 in einer Cope-Umlagerung zu instabilen 1,5-annelierten Cyclopentadien-Derivaten. Ähnliche Cope-Systeme sind inzwischen von TANIDA (149) und WARRENER (150) bekannt. Bei der Thermolyse der hier untersuchten 9-Methylen-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nona-3,7-dien-Derivate beginnt die Reaktion unabhängig von den entstehenden Produkten offensichtlich nicht mit der homolytischen Spaltung der trisallylischen 1/2(5/6)- σ -Bindung, sondern mit der 3/9'(4/9')-Verknüpfung. Wie an Modellen ersichtlich, korreliert die Reaktionstemperatur qualitativ mit dem Grad der sterischen Behinderung der 3/9'(4/9')-Annäherung (s. Tab. 13).

Tab. 13: Isomerisierungs- oder Zersetzungstemperaturen ($t_{1/2}$ ca. 5 bis 12 h) von 9-Methylen-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Derivaten.

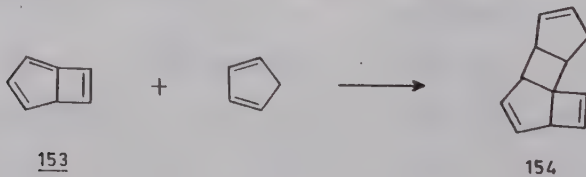


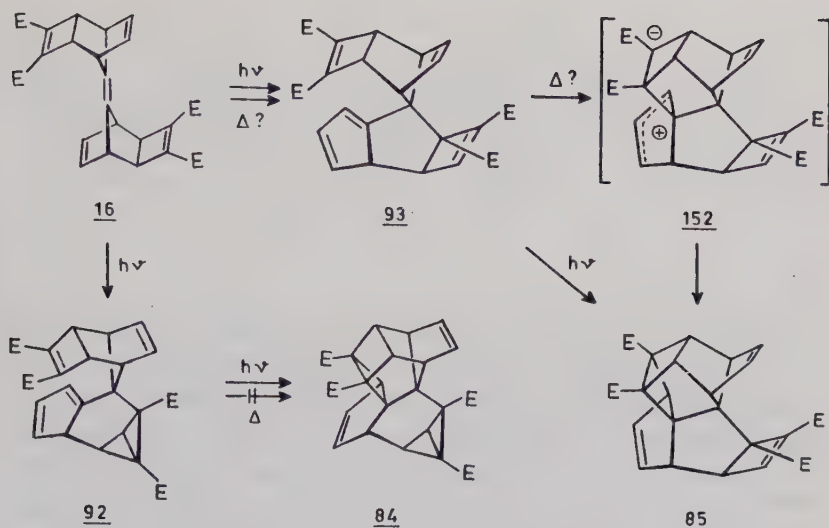
Wegen des Vergleichs mit der Photolyse ist die Thermolyse von 16 und 68 von besonderem Interesse. 85 beziehungsweise 151 sind die isolierbaren Produkte, ohne daß ein Zwischenprodukt spektroskopisch gesehen oder mit ADM abgefangen werden kann. Zwei Möglichkeiten der Entstehung von 85 aus 16 seien hier diskutiert:

1.) Wie bei den anderen 9-Methylen-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Derivaten erfolgt zunächst auch bei 16 eine Cope-Umlagerung zu 93. Eine darauffolgende intramolekulare [$\pi 2s + \pi 2s$]-Cycloaddition - möglicherweise über das 1,4-Zwitterion 152 (S. 117) - erfolgt dann jedoch derart schnell, daß die Stationärkonzentration an 93 (S. 117) unter der Erfassungsgrenze des ¹H-NMR-Spektrometers (4 Prozent) liegt. Ein Abfangen von 93 mit ADM ist nicht möglich, was aber auch an den sterischen Gegebenheiten liegen kann (vgl. S. 66). Thermisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen sind für torsionsgespannte (151) oder geeignet substituierte Verbindungen (152) wohlbekannt.* Folgendes Experiment spricht jedoch gegen den Verlauf der Thermolyse über 93, das im Gemisch mit 92 auf photochemischem Weg zugänglich ist (Kap. 2.4.1.3 und 2.4.1.4):

Bei der Photolyse von 16 bei 120°C (Belichtungsversuch 6) laufen unter anderen folgende zwei Prozesse ab. Erstens die Thermolyse von 16 zu 85 (ob über 93 oder direkt, sei dahingestellt), die einheitlich und nahezu ohne Ausbeuteverluste erfolgt. Zweitens die Photolyse von 16 zu 92 (S. 117) und 93 in mindestens 60 Prozent Ausbeute bezogen auf Umsatz (Kap. 2.4.1). Unter der Annahme einer sowohl photochemisch

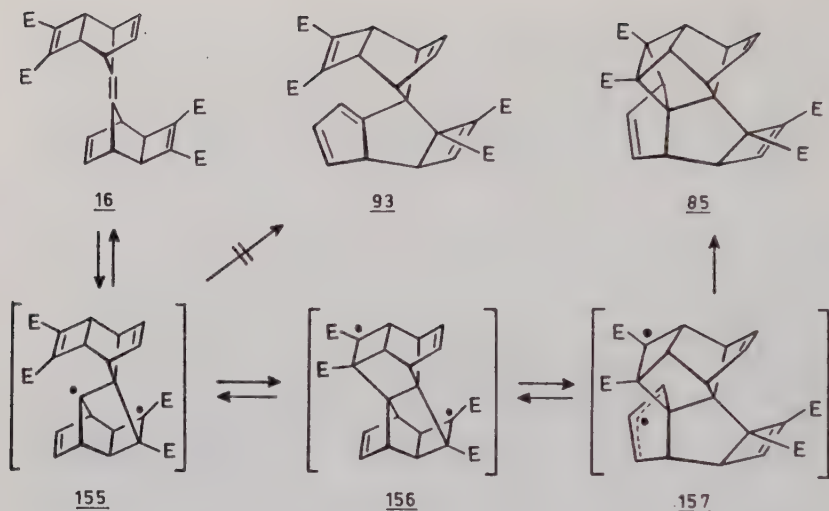
* Im Falle des gespannten Cyclopentadien-Derivats 153 wird bei Raumtemperatur eine [$2\pi+2\pi$]-Cycloaddition mit sich selbst oder mit Cyclopentadien zu 154 - allerdings nicht mit Fumarsäureester - beobachtet (119).





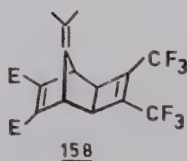
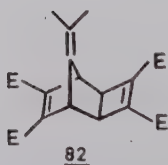
als auch thermisch induzierten $[2+2]$ -Cycloaddition bei 92 und 93 zu 84 bzw. 85, die bei diesen Bedingungen stabil sind, sollte die Gesamtausbeute an 84 und 85 (das thermisch aus 16 in Ausbeuten über 95% entsteht) über 60 Prozent betragen. Bei 85 Prozent Umsatz wird jedoch nur eine Gesamtausbeute von 25 Prozent an 84 und 85 erhalten. Offensichtlich reagiert also 92 bei diesen Temperaturen thermisch nicht zu 84, sondern zersetzt sich - möglicherweise nach 1,5-H-Verschiebungen - zu polymeren Produkten. Im Falle von 93 läßt sich das zwar nicht feststellen, da 85 bei diesen Bedingungen das Thermolyseprodukt von 16 ist. Die nach Modellbetrachtungen gleiche gegenseitige Anordnung der Cyclopentadien- und Maleinester-Einheiten in 92 und 93 macht aber das gleiche thermische Verhalten (1,5-Verschiebung, Polymerisation usw. statt $[2+2]$ -Cycloaddition zu 85) bei 93 wahrscheinlich.

2.) Eine andere Möglichkeit der Entstehung von 85 bei der Thermolyse von 16 ist die, daß die diradikaloide Zwischenstufe 155 (S. 118) nicht über das Cope-Produkt 93, sondern mit Unterstützung der räumlich nahen funktionellen Gruppe

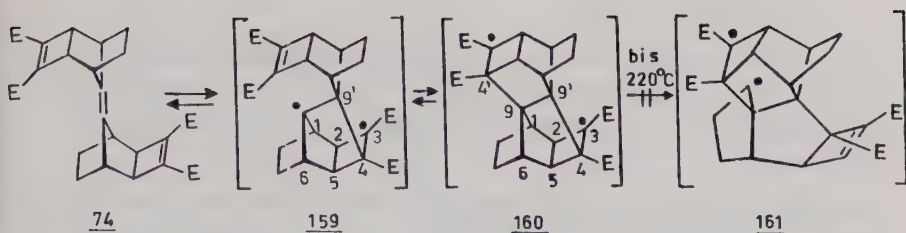


über eine Kaskade immer besser stabilisierter Diradikale [‡] (156, 157) zu 85 abreagiert.

Über diradikaloide Zwischenstufen reagieren nach thermochemischen und kinetischen Daten (100, 153-155) und Rechnungen (101, 156) all die 1,5-Cope-Systeme, die in 2,5-Stellung radikalstabilisierende Gruppen tragen. Für den Fall des 9-Methylen-tricyclononadien-Systems ist dieser Mechanismus im Gegensatz zum pericyclischen Modell (1, 157) durch die unterschiedlichen Isomerisierungstemperaturen von 82 (120°C) und 158 (180°C) (45) angezeigt. CF_3 -Substituenten zeigen keine oder nur geringe radikalstabilisierende Wirkung (158).



[‡] Die kinetisch bestimmten Radikalstabilisierungsenergien betragen (100): $\text{CH}_2=\text{CH}- = 11.3 \pm 2 \text{ kcal/mol} = 47 \pm 8 \text{ kJ/mol}$, $\text{ROOC}- = 5.5 \pm 2 \text{ kcal/mol} = 23 \pm 8 \text{ kJ/mol}$.



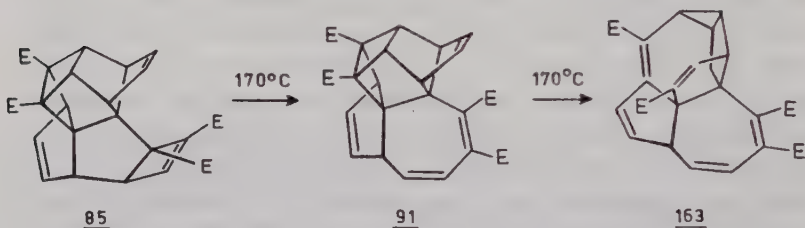
Im Falle der Thermolyse von 74 liegt das relative Energieniveau des Diradikals 161 um die Stabilisierungsenergie einer Allylresonanz also um ca. 11 kcal/mol (46 kJ/mol) höher als beim Diradikal 157 (S. 118). Die Tatsache, daß bei 74 bis 220°C keine Isomerisierung beobachtet wird, kann darin begründet liegen, daß in diesem Temperaturbereich bei 159 und 160 nur die durch die Estergruppen an C-3(4) geschwächte 4/9'(3/9')-Bindung und nicht die 1/2(5/6)-Bindung gespalten wird. Damit würde im Falle der 9-Methylen-tricyclo-3-nonen-Partialstrukturen im Gegensatz zu den entsprechenden -nona-3,7-dien-Partialstrukturen nicht mehr die 4(3)/9'-Bindungsbildung, sondern die 1/2(5/6)-Bindungsspaltung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Wenn dieser Mechanismus der Entstehung von 85 (s. S. 118), der noch durch genauere kinetische Daten und Modellreaktionen zu belegen wäre, zutrifft, kann man bei 155 erstmals eine 1,4-diradikaloide Zwischenstufe einer Cope-Umlagerung intramolekular abfangen. Beispiele intermolekularer Abfangreaktionen von 1,4-diradikaloiden- oder zwitterionischen Zwischenstufen der Cope-Umlagerung, die allerdings durch Substituenten besonders gut stabilisiert sind, sind bekannt (159,160).

2.6 Thermolyse von 85

Als Zwischenprodukt bei der Photolyse von 16 zu 84 und 85 wurde auch die Struktur 91 diskutiert (Kap. 2.4). Einen einfachen Zugang zu 91 sollte die Thermolyse von 84 oder 85 eröffnen.

Die Bicyclobutan-Butadien-Isomerisierung (161) läßt sich weder durch mehrstündiges Erwärmen in Tetrachlorethylen auf 170°C noch durch Ag⁺-Katalyse (103) bis 160°C erreichen. Unter diesen Bedingungen ist 84 stabil. Dagegen isomerisiert 85 bei 170°C mit einer Halbwertszeit von ca. 5 h. Als Produkte werden in ca. 70% Ausbeute das angestrebte 91 und aus-



serdem 163 isoliert. Durch einen Kontrollversuch ist sichergestellt, daß 91 unter diesen Bedingungen einheitlich zu 163 umlagert. Primärprodukt der Thermolyse von 85 ist also 91, welches aus einer Cyclobuten-Butadien-Umlagerung hervorgeht, einem bei ähnlichen Systemen wohlbekannten Prozeß (39).

Nach Ausweis der Retentionszeit im HPLC und der HPLC-Produktkontrolle bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm (es entsteht kein 84) ist 91 als Zwischenprodukt der Photolyse von 16 zu 84 ausgeschlossen.

2.6.1 Struktur von 91

Die postulierte Struktur 91 wird durch das ¹H-NMR- und das UV-Spektrum bestätigt. Im 250 MHz-Spektrum fällt die Temperaturabhängigkeit auf (Abb. 56). Offensichtlich wird das vorher starre Gerüst nun konformativ so beweglich, daß die Cyclo-

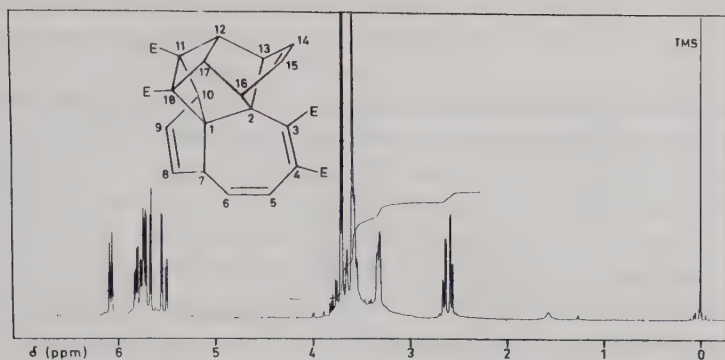


Abb. 55 ^1H -NMR-Spektrum von 91 in CDCl_3 (250 MHz) bei 70°C .

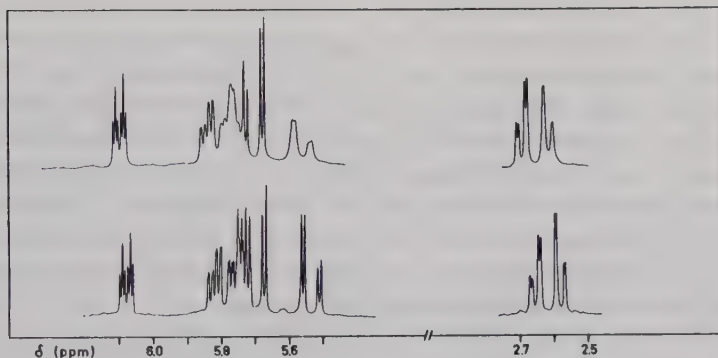


Abb. 56 Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von 91 in CDCl_3 ; oben: 25°C , unten: 70°C (250 MHz).

$\delta = 6.07$	ddd	9-H	$\delta = 3.67$	s	OCH_3
5.81	dd	15-H	3.57	s	2 OCH_3
5.74	m	8-H, 14-H	3.54	m	7-H, 16-H
5.69	dd	5-H ^{a)}	3.31	m	10-H, 13-H
5.53	dd	6-H ^{a)}	2.65	dd	17-H
3.69	s	OCH_3	2.58	dd	12-H

$J_{5,6} = 12$, $J_{5,7} = 2.5$, $J_{6,7} = 2.5$, $J_{7,8} = 3$, $J_{7,9} = 1.5$,
 $J_{7,10} = 2.5$, $J_{8,9} = 6$, $J_{8,10} = 1$, $J_{9,10} = 1.5$, $J_{12,13} = 1$,
 $J_{12,17} = 6.5$, $J_{13,14} = 3$, $J_{14,15} = 6$, $J_{15,16} = 3$, $J_{16,17} = 1.5$ Hz.

^{a)} Zuordnung vertauschbar.

heptadien-Teilstruktur in mehreren Konformationen vorliegen kann. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Entkopplungsexperimente, die bei 70°C durchgeführt werden. Im "oberen" Ring finden sich die für diese Einheit typischen chemischen Verschiebungen und Kopplungsverhältnisse wieder (vgl. Abb. 33, S. 58). In der "unteren" Sequenz bestätigen die vicinalen olefinischen Kopplungskonstanten $J_{8,9} = 6$ und $J_{5,6} = 12$ Hz den Erhalt der Cyclopenten- bzw. die Entstehung einer Cycloheptadien-Einheit (162). Auch die UV-Absorption ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 268 \text{ nm} (7500)$) paßt zu einem nicht ganz planaren, 1,2-dimethoxycarbonylsubstituierten 1,3-Cycloheptadienring (163, 164).

2.6.2 Struktur von 163

Bei der Thermolyse von 91 zu 163 erfolgt eine so tiefgreifende Strukturänderung, daß bei der spektroskopischen Strukturaufklärung von 163 fast nicht mehr auf schon gesicherte analoge Strukturen oder Strukturelemente zurückgegriffen werden kann. Deshalb wurden zusätzlich zu den üblichen H/H-Entkopplungsexperimenten noch ein unentkoppeltes ^{13}C -Spektrum aufgenommen und zur Analyse der C/H- und C/C-Verknüpfungen selektive Entkopplungsexperimente mit genauer Messung der C/H-long-range-Kopplungen durchgeführt.

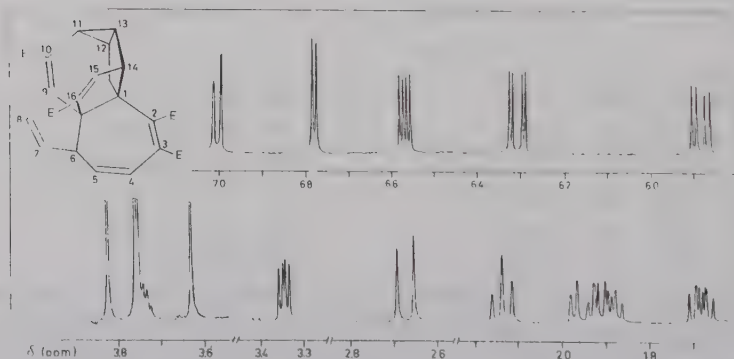


Abb. 57 ^1H -NMR-Spektrum von 163 in CDCl_3 (360 MHz).

Tab. 14: ^1H (360 MHz)- und ^{13}C (90.5 MHz)-NMR-Daten von 163 in CDCl_3 .

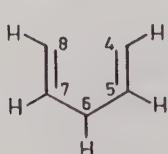
$\delta^{13}\text{C}$	$^1\text{J}(\text{C}/\text{H})$	$\delta^1\text{H}$		Zuordn.	C/H-Fernkoppl. $^{\text{a}}$
169.7	-	-		CO an 2	C-2,4-H = 5 Hz
168.8	-	-		CO an 10	C-2,14-H = 2
165.3	-	-		CO an 3	C-3,5-H = 10
164.3	-	-		CO an 16	C-4,6-H = 4
155.9	-	-		9	C-5,6-H = 8
155.3	-	-		2	C-6,4-H = 9
146.6	169	6.57	dd	7	C-6,5-H = 4
143.4	170	6.78	d	15	C-6,7-H = 8
141.0	-	-		3	C-6,8-H = 10
137.8	161	5.89	dd	5	C-7,5-H = 4
130.6	172	7.01	dd	8	C-7,6-H = 4
130.5	-	-		3	C-7,8-H = 4
126.4	166	6.31	dd	4	C-8,6-H = 5
84.5	-	-		1 ^{a)}	C-8,7-H = 5
63.9	-	-		17 ^{a)}	C-9,6-H = 6
54.7	138	3.35	dd	14	C-9,7-H = 10
52.3	146	3.81	s	OCH_3	C-9,8-H = 7
52.1	146	3.74	s	OCH_3	C-9,11-H = 11
51.7	146	3.73	s	OCH_3	C-15,14-H = 4
51.4	146	3.61	s	OCH_3	C-16,6-H = 3
48.0	138	3.72	m	6	C-16,14-H = 7
31.8	133	2.67	d	18-a	C=O-10',11-H = 3
	133	1.94	m	18-b	C=O-16',15-H = 3
27.4	170	1.89	m	12	
23.3	172	1.68	m	13	
23.1	158	2.14	dd	11	

$J_{4,5} = 10.5$, $J_{4,6} = 2.5$, $J_{5,6} = 4$, $J_{6,7} = 3$, $J_{6,8} = 1$,
 $J_{7,8} = 6$, $J_{11,12} = 8$, $J_{11,13} = 8$, $J_{12,13} = 6$, $J_{12,18-a} = 5$,
 $J_{13,14} = 5$, $J_{14,15} = 3.5$, $J_{18-a,18-b} = 14$ Hz.

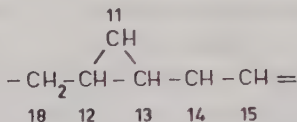
a) Zuordnung vertauschbar.

$^{\text{a}}$ Diese Fernkopplungen lassen sich bestimmen, schließen aber andere nicht aus.

Aus den H/H-Entkopplungsexperimenten lassen sich die Strukturelemente A und B mit den entsprechenden Kopplungskonstanten ableiten. Der Dreiring ist außerdem durch die ^{13}C -che-



A



B

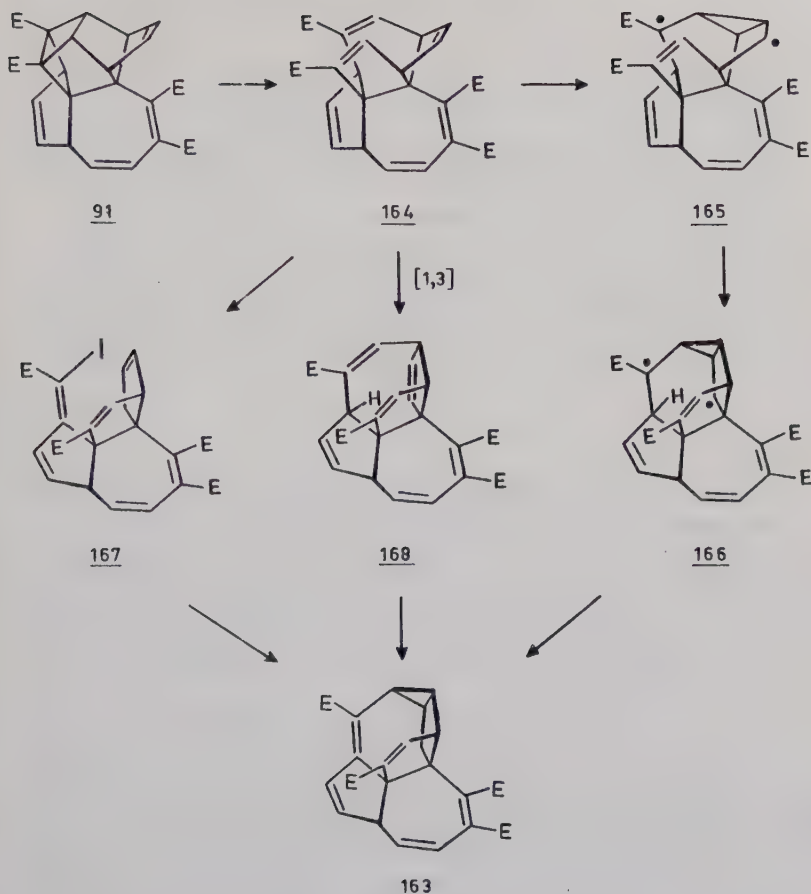
mische Verschiebung und die C/H-Kopplungskonstanten gesichert (165). Die Verknüpfung dieser Strukturelemente mit den quartären C-Atomen erfolgt auf Grund der C/H-Fernkopplungen. Eine genaue Interpretation der Größenordnung der Kopplungskonstanten ist zum jetzigen Zeitpunkt bei dem noch geringen Datenmaterial über die Substituenteneinflüsse (166, 167) nicht sinnvoll. Auffällig ist, daß die vicinalen olefinischen trans-Kopplungen, soweit feststellbar, bei 163 immer 10 Hz betragen.

2.6.3 Anmerkungen

Bei einer so tiefgreifenden Isomerisierung wie der von 91 zu 163 reizt es natürlich, über den Bildungsweg zu spekulieren. Da bei derart komplexen Strukturen eine Vielzahl von sterischen und elektronischen Faktoren zusammenspielen, ist auch der Rückgriff auf Modellverbindungen problematisch. Drei Wege von 91 zu 163 seien diskutiert.

Als ersten Schritt nehmen wir in jedem Fall die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung (99) zu 164 an, da in 91 die Verkantung des Bicyclo-[2.2.0]hexan-Strukturelements (s. Kap. 2.4.1) nicht mehr gleichermaßen ausgeprägt ist wie bei 84 und 85.

Der dann folgende Weg über das Diradikal 165 (S. 125), der formalen Zwischenstufe einer Di- π -methanumlagerung (132), dann über zwei 1,2-Verschiebungen zum Diradikal 166 und intramolekulare H-Abstraktion zu 163 erscheint aus zwei



Gründen unwahrscheinlich: Die Entstehung eines Cyclopropyl-Radikals aus einer Di- π -methan-Einheit ist im allgemeinen photochemisch und nicht thermisch induziert (**168**), und der Stabilisierungsweg von Diradikal **165** über zwei 1,2-Verschiebungen zu **166** ist ungewöhnlich (**132**).

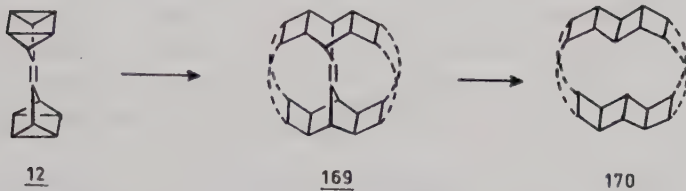
Der Weg über das Vinylcarben **167**, das in einer Retro-Vinyl-Carbeninsertion entsteht, vermag zwar elegant die Wasserstoffübertragung und die Entstehung des Dreiringes zu erklären, ist aber bei dem hohen Energiegehalt der Carben-

zwischenstufe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich. Auch ist kein Beispiel dafür bekannt, daß Vinylcarbene über eine Retro-Carbeninsertion entstehen oder als Zwischenstufen identifiziert wurden (170). ,

So wird der dritte Weg plausibel: Über eine suprafaciale 1,3-Verschiebung entsteht 168 (S. 125), welches eine günstige Geometrie für eine intramolekulare En-Reaktion zu 163 besitzt. Intramolekulare En-Reaktionen verlaufen aus Entropiegründen um ein Vielfaches schneller als vergleichbare intermolekulare. Sie wurden in jüngster Zeit auch erfolgreich zu Synthesen polycyclischer Naturstoffe benutzt (171).

2.7 Versuche zum Aufbau höherer "Prismane".

Mit dem Biquadricyclanyliden 12 haben wir in unserem Arbeitskreis eine energiereiche, zu diversen Cycloadditionen fähige Verbindung in der Hand, die zum Aufbau höherer "Prismane" wie 170 oder anderer ungewöhnlicher Strukturen dienen soll.



Eine wesentliche Schwierigkeit besteht jedoch darin, daß dienophile Partner mit Biquadricyclanyliden bevorzugt anti-Bisaddukte (s. Kap. 2.2) liefern. In diesem Kapitel werden nun die Chancen der Photocycloaddition von ADM-syn-Bisaddukten, die Darstellung von ADM-Trisaddukten und eine Ringschlußreaktion ausgehend vom ADM-Monoaddukt 37 beschrieben.

2.7.1 Darstellung und Belichtung von 171.

Wie bereits beschrieben (Kap. 2.4.4, S. 91), hat bei der direkten Belichtung von 38 (S. 128) die $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition zu 114 keine Chance gegenüber der "Photo-Cope"-Umlagerung zu 89. In 171 ist nach den Befunden von Kap. 2.4.6 (S. 94) dieser Stabilisierungsweg ausgeschlossen, sodaß hier vielleicht die $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition zum Zuge kommt.

Dazu wird 38 über Palladium auf Calciumcarbonat (10% Pd) zu 171 hydriert. Der Strukturbeweis von 171 ergibt sich aus dem Massenspektrum ($M^+ = 468$), dem UV-Spektrum ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 228 \text{ nm (15 000)}$) und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. das entsprechende anti-Produkt 74 (S. 44)).

Bei der Belichtung von 171 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ bei -10°C Außenkühlung entsteht nach DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle kein isomeres Produkt. Es wird nur Polymerisation

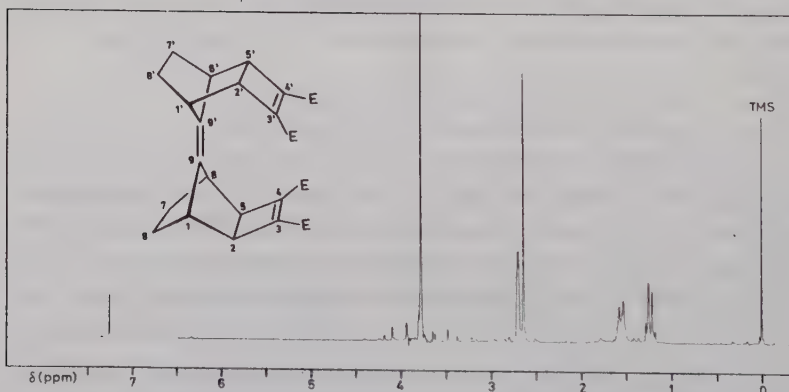
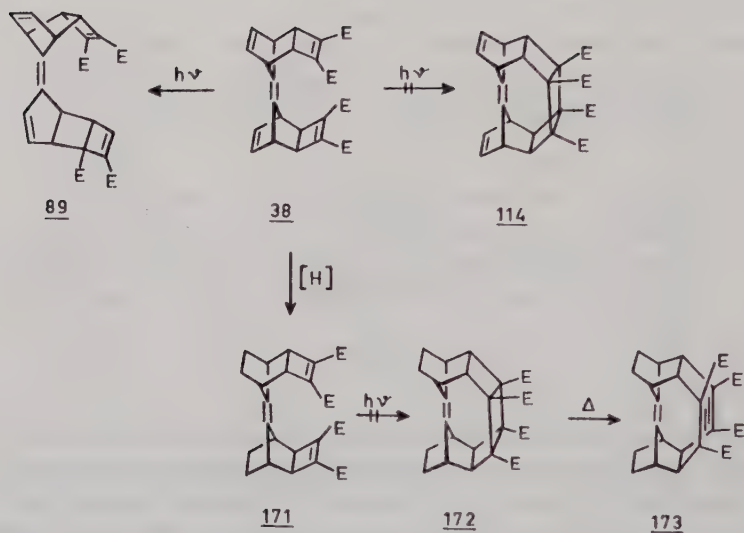
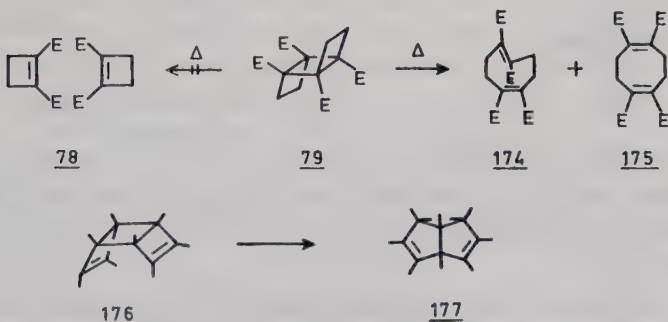


Abb. 58 ^1H -NMR-Spektrum von 171 in CDCl_3 (180 MHz).

$\delta = 3.77$	s	OCH_3	$\delta = 1.60$	m	4H
2.69	m	$1(6,1';6')\text{-H}$	1.20	m	4H
2.63	s	$2(5,2';5')\text{-H}$			

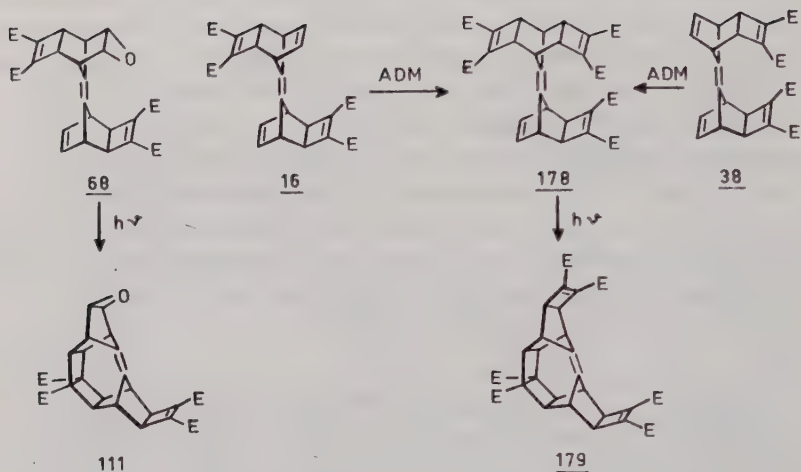
beobachtet. Die Möglichkeit, daß 171 zwar zu 172 cyclisiert, aber thermisch sofort wieder zurückreagiert, ist unwahrscheinlich. Bei der Thermolyse des Tricyclus 79 (96a,99b) und auch bei 111 (S. 89) wird nämlich immer nur die "zentrale" und nie die "äußere" σ -Bindung der Bicyclo[2.2.0]hexan-Partialstruktur gespalten. Leider fehlen Untersuchungen über den Verlauf der Isomerisierung des syn-Oktamethylderivates 176 zu 177 bei 200°C (172), die vermutlich ebenfalls über die primäre Spaltung der "zentralen" σ -Bindung erfolgt. Deshalb erwartet man, daß 172, wenn es gebildet würde, nicht zu 171, sondern eher zu 173 öffnet.



Nach den Photolyseergebnissen von 38 und 171 müssen die Chancen einer $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition in den ADM-syn-Bisaddukten als gering beurteilt werden. Die Ursachen dafür - möglicherweise die große sterische Hinderung bei der Annäherung der aufeinander zugerichteten Estersubstituenten und eine ungünstige Orbitalausrichtung - sind noch ungeklärt.

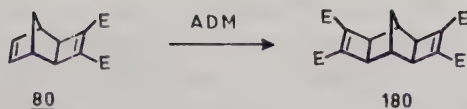
2.7.2 Darstellung des ADM-Trisadduktes 178

Der Befund, daß 68 bei sensibilisierter Lichtanregung nur die $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition zu 111 eingeht, läßt für 178, das etwa die gleichen geometrischen Voraussetzungen besitzt, die Photocycloaddition zu 179 erwarten. Bei 178 sollte sogar auch bei direkter Anregung die $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition



der bevorzugte Stabilisierungsweg sein, da die bei 68 noch konkurrierende [2,3]-Verschiebung zu 109 (S. 83) nach dem Ergebnis der Photolyse von 38 (S. 92) bei 178 sterisch nicht möglich ist.

Zur Darstellung von 178 bietet sich die photochemische oder Übergangsmetall-katalysierte Addition von ADM an 16 oder 38 an. Der Weg über 38, das nur in Ausbeuten um 2% entsteht, erscheint nicht attraktiv, da wir für die Folgechemie von 179 nach einer präparativ ergiebigen Methode zur Darstellung von 178 suchen. Die photochemische [2+2]-Addition von ADM an Norbornendoppelbindungen erbringt nach bisherigen Ergebnissen schlechte Ausbeuten unter 5 Prozent (173). In unserem Falle wird bei der Belichtung von 16 in Gegenwart von überschüssigem ADM (Belichtungsversuche 7 und 8) kein 178 gefunden. Immer ist die Photoisomerisierung zu 84 und 85 der einzig beobachtete Prozeß. Die erst kürzlich von T. MITSUDO beschriebene (38) $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4]$ -katalysierte Addition von ADM an Norbornendoppelbindungen erbringt bessere Ausbeuten als die photochemische Addition. Die mit einer Ausbeute von 21% beschriebene Addition von ADM an 80 zu 180 kann nach eigenen Versuchen bei Verwendung des frisch hergestellten Katalysa-



tors (174) und einer um 10°C höheren Reaktionstemperatur von 90°C auf 60°C (75% bez. Umsatz) gesteigert werden. Bei diesen Reaktionsbedingungen addiert sich ADM nur zu 1% an 16, der Rest wird nicht umgesetzt. Verlängerung der Reaktionszeit und der ADM- und Katalysator-Menge erbringen keine Verbesserung der Ausbeute. Bei Verwendung eines großen ADM-Überschusses oder bei Erhöhung der Reaktionstemperatur entsteht vor allem das Trimere von ADM, Benzolhexacarbonsäurehexamethylester, der durch IR-Vergleich (175), ^1H -NMR-Spektrum und Schmelzpunkt (176) identifiziert wird. Bei höheren Reaktionstemperaturen isomerisiert 16 zu 85 (s. S. 110), sodaß auch hier bezüglich der Reaktionsführung Grenzen gesetzt sind.

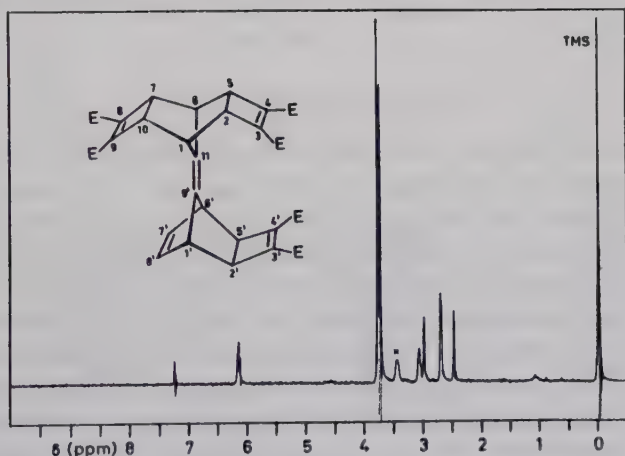


Abb. 59 ^1H -NMR-Spektrum von 178 in CDCl_3 (90 MHz)
(x = Verunreinigung).

$\delta = 6.17$	m	$7'(8')\text{-H}$	$\delta = 3.00$	s	2H
3.77	s	4 OCH_3	2.70	m	4H
3.73	s	2 OCH_3	2.48	s	$2'(5')\text{-H}$
3.07	m	$1'(6')\text{-H}$			

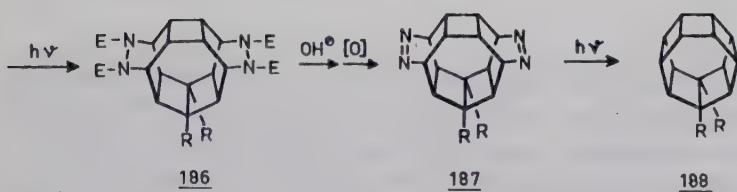
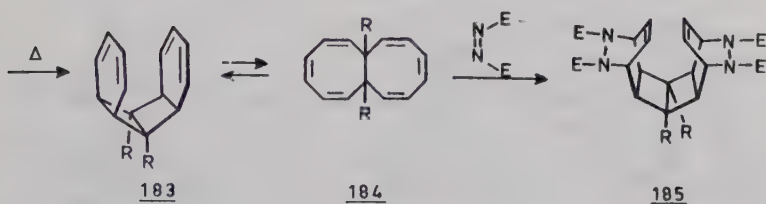
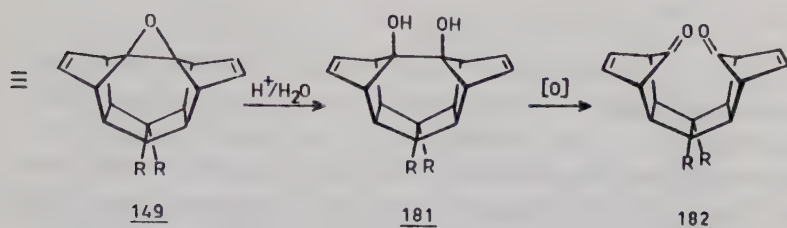
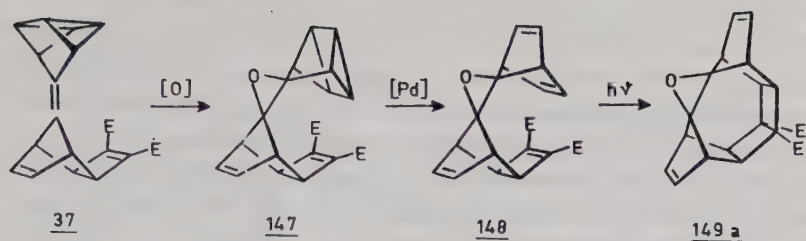
Die beste bisher erreichte Ausbeute liegt bei 2.5%. Dazu werden äquimolare Mengen an 16 und ADM mit der 0.01 molaren Menge an frisch hergestelltem Katalysator (174) in Benzol gelöst, unter Argon in einer Glasampulle abgeschmolzen und drei Tage bei 105°C gehalten. Durch Kombination von Chromatographie und fraktionierter Kristallisation werden 84% 85, 47% (bezogen auf eingesetztes ADM) Benzolhexacarbonsäurehexamethylester und 2.5% des nicht ganz reinen 178 erhalten.

Die Struktur 178 ergibt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum. Die Signale des Tricyclononadien-Teils stimmen gut mit denen von Vergleichsverbindungen (16 (S. 19), 67 und 68 (S. 40)) überein. Die Signale des Tetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]undeca-3,8-dien-Teils bei $\delta = 3.00$ und 2.70 lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

Die Isomerisierung von 16 zu 85 und die Trimerisierung von ADM sind also die konkurrierenden Reaktionswege, die eine präparativ ergiebige Addition von ADM an 16 verhindern. Die erhaltene Menge an 178 reichte für die geplanten Photolyseversuche nicht aus.

2.7.3 Versuch einer Heptaprisman-Synthese

Ein weiterer Zugang zu ungewöhnlichen Strukturen, ausgehend von Biquadricyclanylid, bot sich an, als wir fanden, daß 37 bei Zugabe von äquimolaren Mengen an m-Chlorperbenzoesäure selektiv zu 147 epoxidiert wird. Nach katalytischer Öffnung des Quadricyclanteils sollte in 148 nach Modellbetrachtungen bei selektiver Anregung des Tricyclononadien-Chromophores eine $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition zu 149a möglich sein (s. S. 133). Dann müssen die Estergruppen in solche Substituenten umgewandelt werden, die das Bicyclo[2.2.0]hexan-System gegenüber der $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Cycloreversion stabilisieren (177) und bei den nachfolgenden Umsetzungen nicht stören. Saure Epoxidöffnung sollte zum Diol 181 führen, das nach einer Glykolspaltung das Diketon 182 ergäbe. Die thermische oder photochemische Decarbonylierung von 182 zu 183 wird durch die Norbornendoppelbindungen unterstützt (178). Das

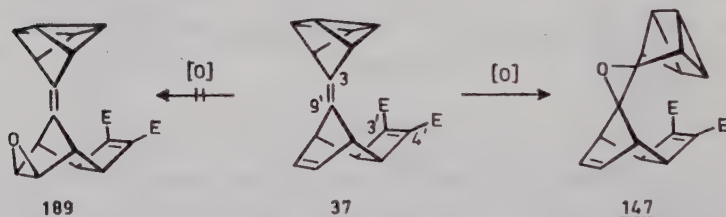


	R
a	E
b	CH ₂ OH
c	CH ₂ OSO ₂ CH ₃
d	CH ₃

Produkt 183 oder 184 sollte sich mit Azodicarbonester zu 185 abfangen lassen, das dann nach einem weiteren [2+2]-Photocycloadditionsschritt über bewährte Verfahren zur Bisazo-Verbindung 187 umgewandelt würde. Die Thermo- und/oder Photolyse dieser Bisazo-Verbindung ergibt möglicherweise das in der Reihe der "Prismane" (179) noch unbekannte Heptaprisman. Es war nun reizvoll zu überprüfen, wie weit sich dieses "Papierkonzept" realisieren läßt.

2.7.3.1 Epoxidierung von 37

Im Polyen 37 befinden sich drei verschieden substituierte Doppelbindungen, die gegenüber Persäuren unterschiedliche Reaktivitäten zeigen sollten. Es ist zu erwarten, daß die elektronenarme Doppelbindung $C(3')=C(4')$ nicht oder nur unter drastischen Bedingungen reagiert. Interessant aber ist



die Konkurrenz der Epoxidierung zwischen der gespannten Norbornendoppelbindung zu 189 und der nicht weniger gespannten tetrasubstituierten Doppelbindung $C(3)=C(9')$ zu 147. Nach bisherigen Ergebnissen (180) reagiert die höchstsubstituierte Doppelbindung am schnellsten. Bei 16 (S. 39) reagiert allerdings nur die niedrigersubstituierte Norbornendoppelbindung; die höhersubstituierte Doppelbindung ist dort wohl sterisch wirksam abgeschirmt. Bei der Epoxidierung von 37 mit einer äquimolaren Menge an m-Chlorperbenzoesäure entsteht nach DC- und ^1H -NMR-Kontrolle nur ein Produkt, das nach dem UV- und ^1H -NMR-Spektrum und der Folgechemie die Struktur 147 besitzt. Die zentrale Doppelbindung in 37 wird

also selektiv von einer Seite angegriffen, die andere Seite ist wie bei 16 durch die Estersubstituenten sterisch wirksam abgeschirmt.

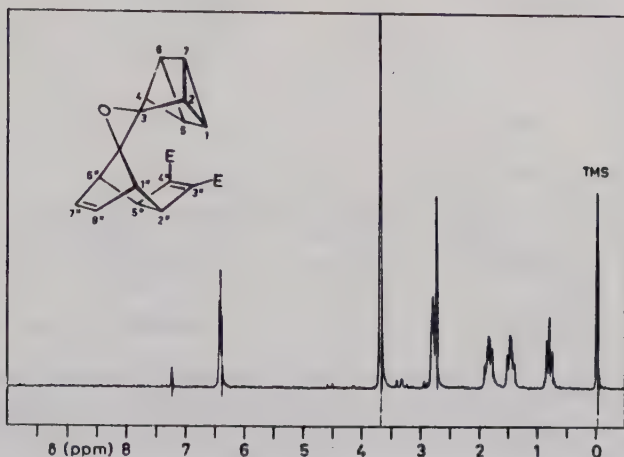


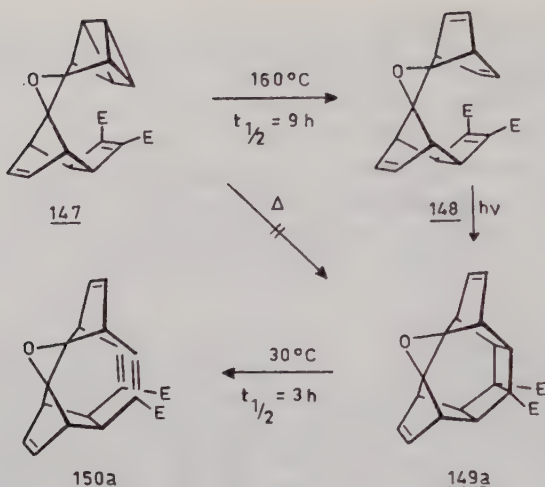
Abb. 60 ¹H-NMR-Spektrum von 147 in CDCl₃ (90 MHz).

δ = 6.43	m	7''(8'')-H	δ = 1.85	m	1(5)-H ^a)
3.70	s	2 OCH ₃	1.47	m	6(7)-H ^a)
2.80	m	1''(6'')-H	0.82	m	2(4)-H
2.75	s	2''(5'')-H			

Der Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Chromophor bleibt in 147 mit λ_{max}(ε) = 265 nm (1500) erhalten (57). Laut ¹H-NMR-Spektrum sind weiterhin olefinische Protonen vorhanden. Die jetzt nicht mehr allylischen Quadricyclanprotonen 2- und 4-H und die nur noch monoallylischen Brückenkopfprotonen 1''- und 6''-H sind gegenüber 37 (S. 19) deutlich hochfeldverschoben.

147 stellt eine Modellverbindung für die intramolekulare Bishomo-dien-Addition dar. Die genauen Abstände und Winkel werden in Kap. 2.5.1 auf S. 109 beschrieben. Beim Erwärmen in benzolischer Lösung geht 147 keine intramolekulare Bishomo-dien-Addition zu 149a und nachfolgende 2σ → 2π -Cyclore-

a) Zuordnung vertauschbar.



version zu 150a ein. Erst bei 160°C isomerisiert der Quadri-
cyclanteil in 147 mit einer Halbwertszeit von ca. 9 h zum
entsprechenden Norbornadien-Derivat 148.

2.7.3.2 Darstellung von 149a

Die Quadricyclan-Norbornadien-Isomerisierung von 147 lässt
sich natürlich auch bei Raumtemperatur durch Metallkatalyse
mit $\text{PdI}_2(\text{SbPh}_3)_2$ (95) erreichen. Zur präparativen Darstellung
von 148 wird das Rohprodukt von 147 mit dem Katalysator ge-
rührt. Dann wird der Katalysator chromatographisch vom Pro-
dukt abgetrennt. 147 fällt aus Methanol in farblosen Kri-
stallen an. Die Ausbeute an 148 ausgehend von 37 beträgt 84
Prozent. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale ist durch Doppel-
resonanzexperimente gesichert.

148 hat mit einem am Modell gemessenen Abstand der Doppel-
bindungen $3/4$ und $2''/3''$ von ca. $2.5 \text{ \AA}$ und einem Winkel
zwischen den entsprechenden π -Orbitalen von 150° ideale Vor-
aussetzungen für eine $[2\pi+2\pi]$ -Photocycloaddition. Dabei ist
es von Vorteil, daß bei $\lambda > 280 \text{ nm}$ nicht der Norbornadien-,
sondern der Tricyclononadien-Chromophor angeregt wird, der
dann mit der Norbornadiendoppelbindung abreagiert. Bei 40
(S.106) lassen ähnliche Geometrien, aber Anregung im Norbor-

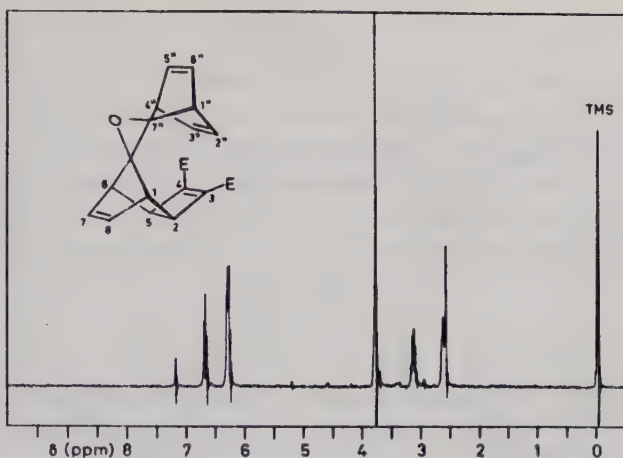


Abb. 61 ^1H -NMR-Spektrum von 148 in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.55$ m	$2''(3'')$ -H	$\delta = 3.15$ m	$1''(4'')$ -H
6.35 m	$7(8)$ -H, $5''(6'')$ -H	2.65 m	$1(6)$ -H
3.82 s	2 OCH_3	2.60 s	$2(5)$ -H

nadien-Chromophor, die Konkurrenzreaktion der Quadricyclanbildung zu Zuge kommen. Tatsächlich entsteht bei direkter Belichtung von 148 mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm einheitlich und quantitativ 149a.

Die Struktur 149a ergibt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum und der thermischen Empfindlichkeit. In CDCl_3 isomerisiert 149a bei 30°C ($t_{1/2} = 3$ h) einheitlich zu 150a, dem Metatheseprodukt von 148. Diese thermische Labilität und die Öffnung zu 2,5-disubstituierten Hexadienen ist typisch für 1,4-dimethoxycarbonyl-substituierte Bicyclo[2.2.0]hexan-Systeme (99, 100) (vgl. S. 89). Bei 149a zeigt sich die zweite zusätzliche Spiegelebene im Molekül darin, daß im ^1H -NMR-Spektrum nur noch vier Signale zu sehen sind. Die Form der Signale - Pseudotriplets für die Norbornendoppelbindung- und Brückenkopf-Protonen, Singulett für die Cyclobuten-Protonen - bestätigt die getroffene Zuordnung. Die Zuordnung der Signale von 150a ist durch Doppelresonanzexperimente gesichert. Typisch ist die tiefe Lage der Protonen an den estersubstituierten Doppelbindungen und die Tieffeldverschiebung der allylischen Protonen $1(13)$ - und $9(10)$ -H.

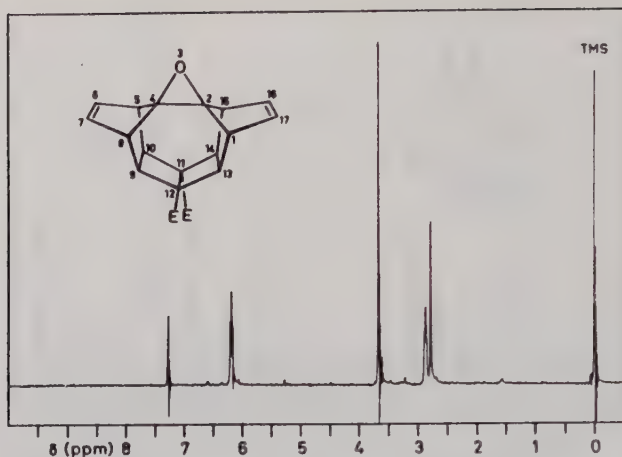


Abb. 62 ^1H -NMR-Spektrum von **149a** in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.18$ m 6(7,16,17)-H $\delta = 2.87$ m 1(5,8,15)-H
 3.67 s 2 OCH_3 2.78 s 9(10,13,14)-H

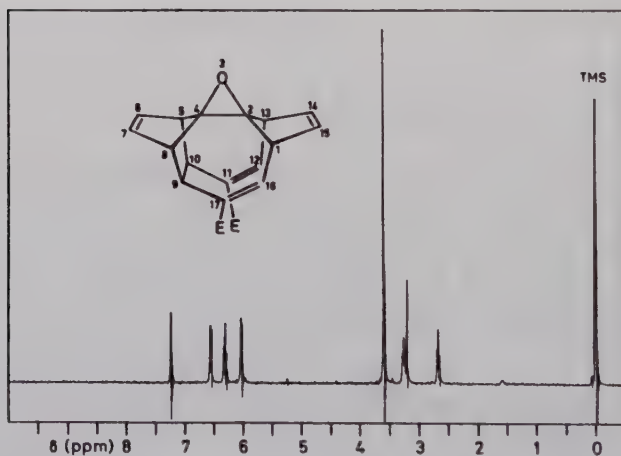
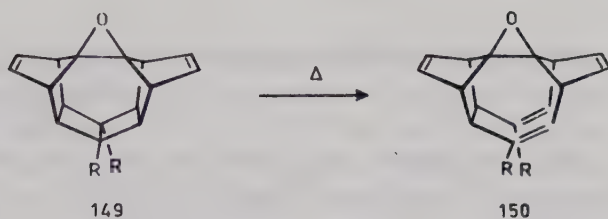


Abb. 63 ^1H -NMR-Spektrum von **150a** in CDCl_3 (90 MHz).

$\delta = 6.57$ m 12(16)-H $\delta = 3.27$ m 1(13)-H
 6.32 m 6(7)-H 3.20 s 9(10)-H
 6.03 m 14(15)-H 2.67 m 5(8)-H
 3.60 s 2 OCH_3

2.7.3.3 Darstellung von 149d

Mit dem Gerüst 149 konnten wir die Reihe der "ästhetischen Polycyclen" (181) um ein weiteres Beispiel bereichern. Das Ziel war nun, die Estersubstituenten am Bicyclo[2.2.0]hexan-Strukturelement derart abzuwandeln, daß die Isomerisierung zu 150 erschwert wird. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien am Grundsystem (Tab. 15) macht den starken Substituen-



Tab. 15: Aktivierungsenergien der Bicyclo[2.2.0]hexan-1,5-Hexadien-Isomerisierung in Abhängigkeit von den Substituenten in 1,4-Stellung.

Reaktion	Aktivierungsenergie in kJ/mol (kcal/mol)	Lit.
	90.9 (21.7)	(182)
	106.8 (25.5)	(99b)
	129.8 (31.0) [‡]	(183)
	150.7 (36.0)	(184)

[‡] Nach neueren Ergebnissen (185) erscheint dieser Wert etwas zu niedrig.

teneinfluß deutlich, der auch von CAIN und SOLLY (177) genauer untersucht wurde. Radikalstabilisierende Substituenten beschleunigen die Reaktion außerordentlich, während das unsubstituierte und das dimethylsubstituierte Bicyclo[2.2.0]hexan erst bei ca. 150°C isomerisieren. Da die üblichen Methoden der Decarboxylierung von Carbonsäuren (179b, 186) erhöhte Temperaturen brauchen und außerdem bei dem ähnlichen Tetraasteran-Gerüst keine oder nur bescheidene Ausbeuten erbringen (187), schlugen wir gleich den Weg zur Dimethylverbindung 149d ein.

Zur Umformung einer Estergruppe in eine Methylgruppe bietet sich folgende vielfach bewährte und ausbeutemäßig ergiebige Sequenz an: Reduktion des Esters mit Lithiumaluminiumhydrid, Tosylierung des Alkohols und reduktive Abspaltung des Tosylat-Restes mit Lithiumaluminiumhydrid (188).[‡]

Die Reduktion von 149a mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran bei -10°C erbringt den kristallinen Dialkohol 149b in 81 Prozent Ausbeute. Dieser ist in Chloroform, Benzol und Aceton nur schwer löslich. Die Symmetrie des Gerüsts bleibt nach dem ^1H -NMR-Spektrum erhalten. Die Alkoholfunktionen sind durch die IR-Bande bei 3400 cm^{-1} , das ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 2.93$ und die geringe Löslichkeit angezeigt. Bemerkenswert ist die Resistenz der Epoxid-Funktion in 149 gegenüber der Hydrid-Reduktion, verständlich bei der vollständigen sterischen Abschirmung der "Rückseite" des Epoxids.

Beim Versuch, das 1,4-Diol 149b mit Tosylchlorid in Pyridin zu tosylieren, treten neben Polymerisation die für solche Systeme typischen Konkurrenzreaktionen wie Etherbildung zu dem [3.2.2]-Propellan 190 und 1,2-Verschiebung (Wagner-Meerwein-Umlagerung) zu 191 m (S. 141) ein (190). Auch unter Be-

[‡] Die Methode von IRELAND (189), Phosphorylierung des Alkohols mit Phosphorsäure-bis-(dimethylamid)-chlorid und anschließender Reduktion mit Lithium in Ethylamin, scheiterte daran, daß nach der Phosphorylierung des Diols 149b ein in allen gängigen Lösungsmitteln schwerlösliches Produkt erhalten wird.

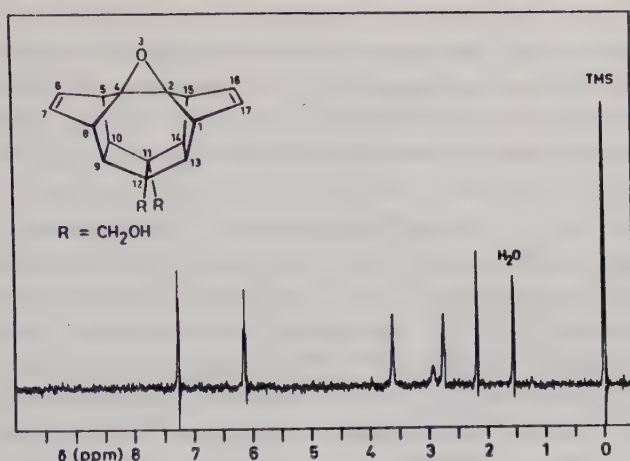
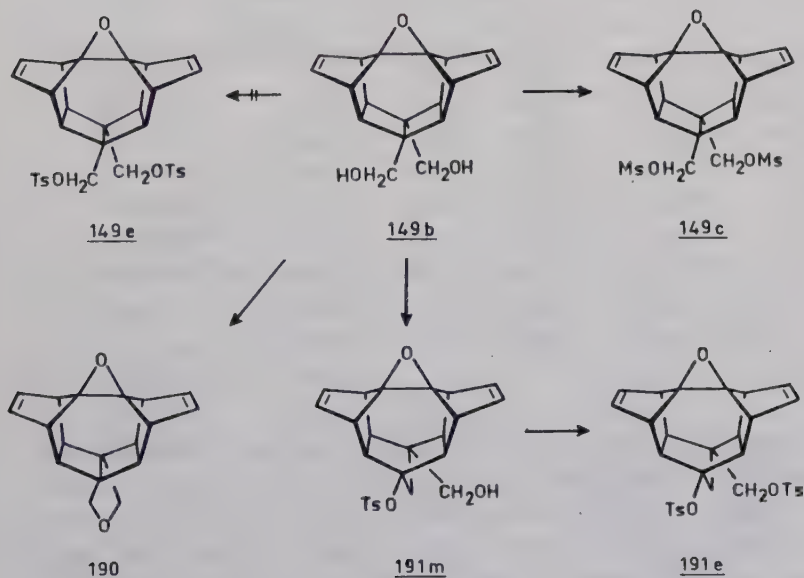


Abb. 64 ¹H-NMR-Spektrum von 149b in CDCl₃ (90 MHz).

$\delta = 6.12$ m 6(7,16,17)-H $\delta = 2.73$ m 1(5,8,15)-H
 3.60 s(br) CH₂OH (4H) 2.17 s 9(10,13,14)-H
 2.93 m OH (2H)

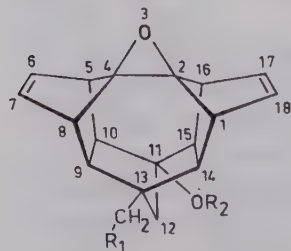


dingungen, die bei dem vergleichbaren Pterodactylansystem zu 60 Prozent das nicht umgelagerte Ditosylat ergeben (Ein 7-facher Überschuß an Tosylchlorid wird in Pyridin vorgelegt (185).), findet man in sehr schlechten Ausbeuten 190 und 191e, aber kein 149e.

Das Propellan 190 liefert ein dem Diol 149b weitgehend gleiches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ohne die OH-Signale. Es unterscheidet sich vom Diol 149b durch wesentlich bessere Löslichkeit und im DC-Laufverhalten. Die verschiedenen substituierten Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukte 191m und 191e werden nicht vollständig charakterisiert. Ihre Struktur und Substitution ergibt sich jedoch klar aus dem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. Tab. 16).

Tab. 16: $^1\text{H-NMR}$ -Daten verschieden substituierter Derivate von 191 in CDCl_3 (90 MHz).

<u>191p</u> [*]	<u>191d</u>	<u>191g</u>	<u>191m</u>	<u>191e</u>	Zuordnung
$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_1 = \text{OMs}$	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_1 = \text{OH}$	$\text{R}_1 = \text{OTs}$	
$\text{R}_2 = \text{Ms}$	$\text{R}_2 = \text{Ms}$	$\text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{Ts}$	$\text{R}_2 = \text{Ts}$	
2.49	2.62	2.50	2.57	2.43	1(8)-H
2.84	2.86	2.68	2.67	2.67	5(16)-H
6.17	6.18	6.18	6.15	6.07	6(17)-H
6.17	6.18	6.18	6.18	6.07	7(18)-H
1.93	2.13	1.88	2.08	1.93	9(14)-H
2.47	2.55	2.08	2.47	2.43	10(15)-H
2.30	2.37	1.87	2.19	2.13	12a(b)-H
1.20	4.25	1.17	3.63	4.00	$\text{CH}_2\text{-R}_1$
-	-	3.63	3.43	-	OH
3.00	3.02	-	-	-	SO_2CH_3
			2.43	2.43	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$
			7.80	7.75	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$
			7.33	7.33	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$



$$J_{9,10} = J_{14,15} = 11 \text{ Hz.}$$

^{*} s. Abb. 67, S. 147.

Mit der mechanistisch anders verlaufenden Darstellungsmethode von Methansulfonsäureestern (Mesylate) nach GROSSLAND (191) - der Alkohol wird an ein intermediär erzeugtes Sulfen addiert - werden diese Konkurrenzprozesse vermieden. Dabei wird Methansulfonsäurechlorid zu einer Lösung des Diols 149b und Triethylamin gegeben und bei -5°C gerührt. Das in 94% Ausbeute anfallende Dimesylat 149c läßt sich an Kieselgel chromatographieren und fällt nach Zugabe von Essigsäureethylester in farblosen Kristallen an, die sich nach wenigen Wochen grau verfärben. Das ^1H -NMR-Spektrum belegt den Erhalt der Symmetrie und weist die für Methansulfonsäureester typischen chemischen Verschiebungen aus (192).

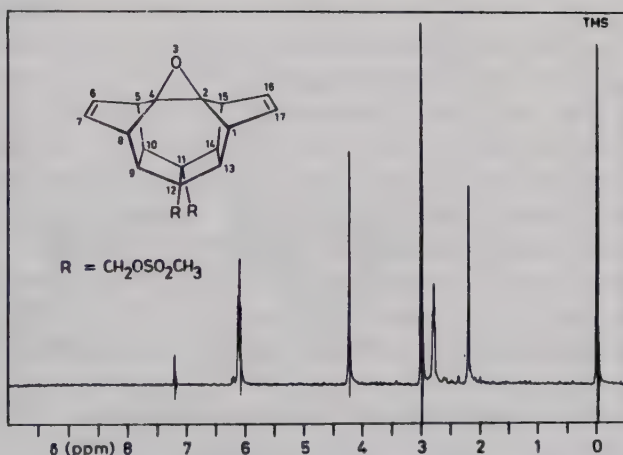
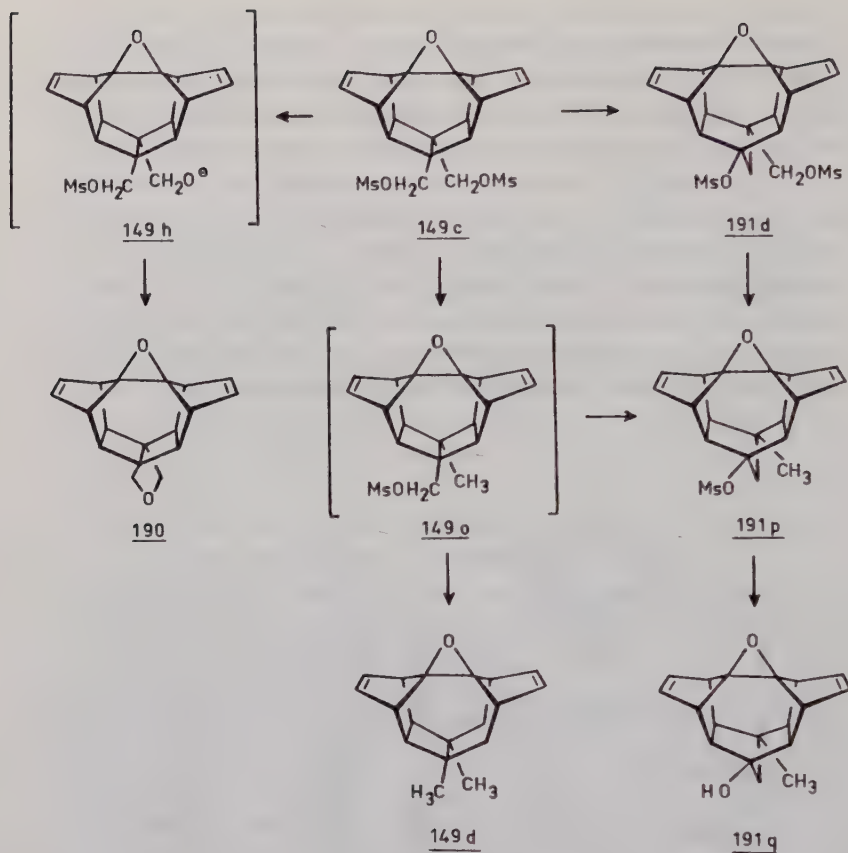


Abb. 65 ^1H -NMR-Spektrum von 149c in CDCl_3 (90 MHz).

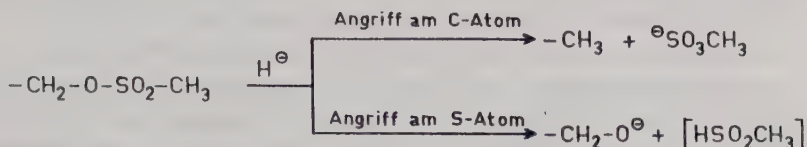
$\delta = 6.12$	m	6(7,16,17)-H	$\delta = 2.80$	m	1(5,8,15)-H
4.25	s	CH_2OMs (4H)	2.21	s	9(10,13,14)-H
3.02	s	SO_2CH_3 (6H)			

Bei der Reduktion von 149c mit LiAlH_4 in rückfließendem Tetrahydrofuran (2 Tage) entstehen in schlechter Gesamtausbeute ($< 70\%$) zu ungefähr gleichen Teilen das angestrebte 149d, das Propellan 150 und der Alkohol 191g. Die Propellanbildung erklären wir mit einem Angriff des Hydrid-Ions am



Schwefelatom (s. S. 145) unter Bildung des Alkoholats 149h, das dann intramolekular zum Propellant 190 cyclisiert. Solche Angriffe von LiAlH_4 an der Schwefel-Sauerstoff-Bindung sind vor allem bei sterisch gehinderten Sulfonsäureestern bekannt (193). Die Entstehung des Alkohols 191q geht wohl auf die schon oben erwähnte 1,2-Verschiebung im nicht fassbaren Monoreduktionsprodukt 149o zu 191p zurück, das wiederum durch LiAlH_4 an der Schwefel-Sauerstoff-Bindung zu 191q gespalten wird. Nicht auszuschließen ist auch der Weg über 191d, das nach unvollständigem Umsatz ebenfalls in der

Reaktionsmischung gefunden wird. Nach den Ergebnissen von H.C.BROWN (194) wird bei der Reduktion von Tosylaten mit Lithiumtriethylborhydrid ("Super-Hydrid") in keinem Falle Spaltung der Schwefel-Sauerstoff-Bindung beobachtet. Außer-



dem läßt sich die Reaktionstemperatur beträchtlich senken. Bei der Reduktion von 149c mit "Super-Hydrid" nach einer Vorschrift von HOLDER (195) wird tatsächlich weder die Etherbildung zu 190 noch die Spaltung von 191p zu 191q beobachtet. Außerdem erhöht sich die Gesamtausbeute beträchtlich (s. Tab. 17). Allerdings läßt sich auch mit "Super-Hydrid" die Bildung von 191p nicht verhindern, obwohl bei Raumtemperatur gearbeitet wird. Beim Arbeiten bei 0°C wird nur ein geringer Umsatz erreicht, und 191p bildet sich laut DC-Analyse ebenfalls. Durch Verwendung von polaren aprotischen Lösungsmitteln lassen sich die Reaktivitäten von Nucleophilen in S_N2-Reaktionen beträchtlich erhöhen. Dieser Effekt wird auch bei der Reduktion von Tosylaten und Bromiden mit komplexen Borhydriden beobachtet (196). Im Falle der Reduktion von 149c

Tab. 17: Produktverhältnisse und Ausbeuten bei der Reduktion von 149c mit "Super-Hydrid" in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Lösungsmittel	relative Ausbeute an <u>149d</u> <u>191p</u>		Gesamt- ausbeute
	(isolierte Ausbeute)		
Benzol/THF 1:1	25% (18)	75% (57)	75%
Tetrahydrofuran (THF)	45% (36)	55% (46)	82%
HMPA/THF 1:1	52% (48)	48% (44)	92%

lassen sich die Ausbeute und der relative Anteil an 149d durch Verwendung eines Lösungsmittelgemisches von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)/Tetrahydrofuran (1:1) etwas steigern, während sie bei Verwendung von Benzol/Tetrahydrofuran (1:1) absinken (Tab. 17). Bei Verwendung von reinem HMPA als Lösungsmittel sinkt aus noch nicht geklärten Gründen die Gesamtausbeute drastisch. Zur Darstellung von 149d wird also 149c in HMPA vorgelegt, die Lösung von "Super-Hydrid" in Tetrahydrofuran zugetropft und nach anfänglicher Eiskühlung bei Raumtemperatur gerührt. Die Substanzen werden chromatographisch abgetrennt und ergeben, aus Methanol umkristallisiert, farblose Kristalle.

Die Struktur 149d ist durch das ^1H -NMR-Spektrum, das Massenspektrum ($M^+ - H = 249$) und die Elementaranalyse gesichert. Die Kristalle sind licht- und luftunempfindlich. In benzolischer Lösung ist 149d bis 100°C stabil. Bei 120°C isomerisiert es mit einer Halbwertszeit von ca. 2 h zu einem Produkt, das sich in CDCl_3 und beim Chromatographieren zerlegt und dessen ^1H -NMR-Daten die Struktur 150d wahrscheinlich

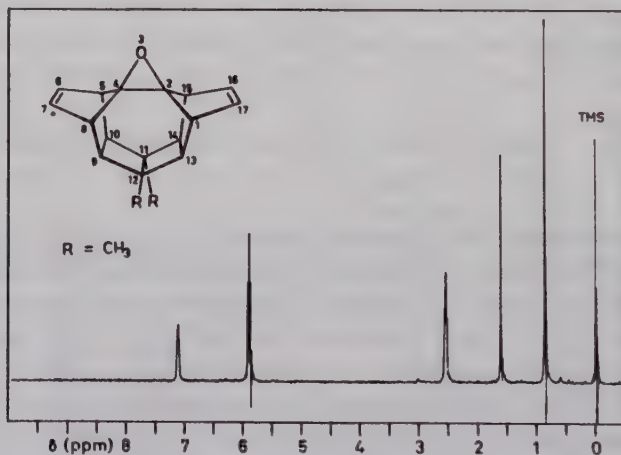
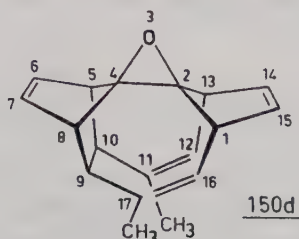


Abb. 66 ^1H -NMR-Spektrum von 149d in C_6D_6 (90 MHz).

6	= 5.90	m	6(7, 16, 17)-H	6	= 1.62	s	9(10, 13, 14)-H
	2.55	m	1(4, 5, 15)-H		0.87	s	2 CH ₃

Tab. 18: ^1H -NMR-Daten des Thermolyseproduktes von 149d in C_6D_6 (60 MHz) und Zuordnung zu der wahrscheinlichen Struktur 150d.

δ = 6.07	m	6(7)-H
5.70	d	12(16)-H
4.95	m	14(15)-H
3.07	m	1(13)-H
2.62	m	5(8)-H
1.98	s	9(10)-H
1.50	s	2 CH_3



machen. Beim Messen einer ^1H -NMR-Probe von 150d bei erhöhten Temperaturen (bis ca. 130°C) wird keine Linienverbreiterung gefunden, die Rückschlüsse auf eine entartete Cope-Umlagerung - ähnlich den überbrückten Homo-tropyliden-Systemen (197) - zuließen.

Die Struktur 191p ist durch Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektrum belegt. Die Zuordnung der Signale ergibt sich aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Daten unterschiedlich substituierter Derivate von 191 (vgl. Tab. 16, S. 142).

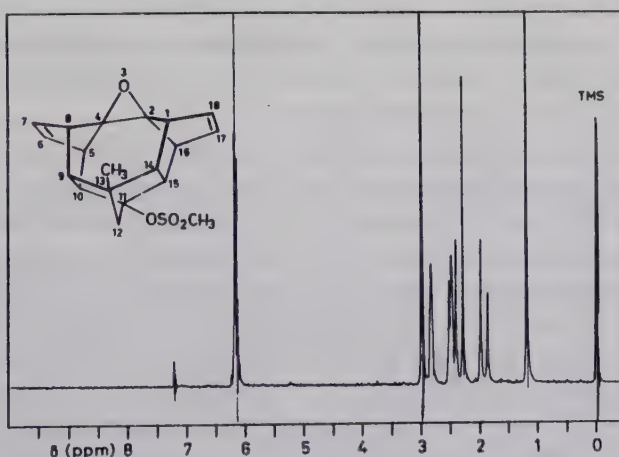


Abb. 67 ^1H -NMR-Spektrum von 191p in CDCl_3 (90 MHz).

δ = 6.17	m	6(17)-H, 7(18)-H	δ = 2.47	<u>AB</u>	10(15)-H
3.00	s	SO ₂ CH ₃	2.30	s	12a(b)-H
2.84	m	5(16)-H	1.93	<u>AB</u>	9(14)-H
2.49	m	1(8)-H	1.20	s	CH ₃

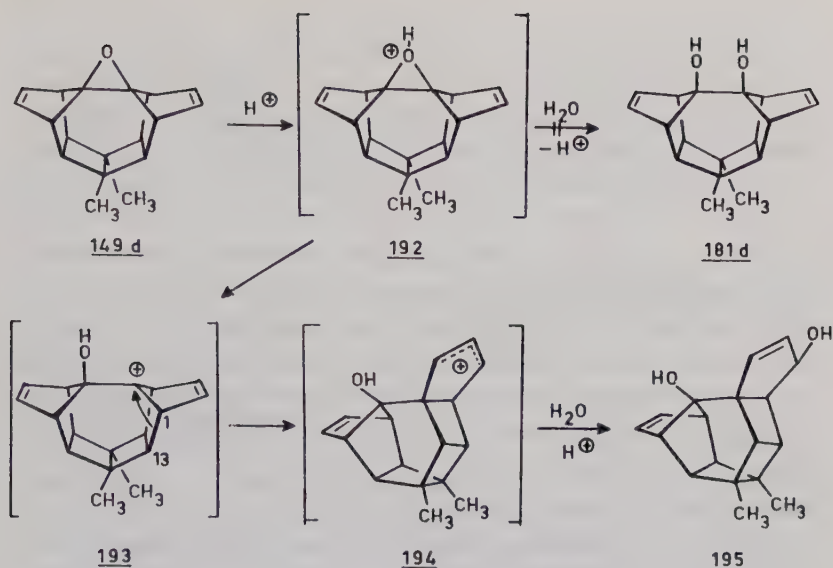
$$J(AB) = 11 \text{ Hz}$$

2.7.3.4 Säurekatalysierte Öffnung des Epoxid-Rings in 149d

Durch Ersatz der Estergruppe in 149a durch die Methylgruppe konnte die thermische Beständigkeit des Gerüsts 149 von 20°C auf über 100°C erhöht werden, was für die geplanten Folgeversuche wie die Decarbonylierung von 182 (S. 133) wichtig ist. Der nächste Schritt war nun die Öffnung des Epoxid-Ringes zum Diol 181d.

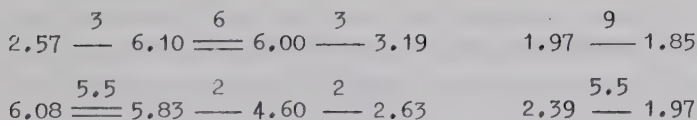
Die säurekatalysierte Öffnung von Epoxiden erfolgt gemeinhin durch einen Rückseitenangriff des Nucleophils an das protonierte Oxiran zu trans-Produkten. Ausnahmen von dieser Regel, also cis-Öffnungen, werden bei besonders stabilisierten Carbenium-Zwischenstufen (198) und bei doppelter Inversion durch Nachbargruppeneffekte (199) beobachtet. Auch sterische Hinderung des Rückseitenangriffs kann die cis-Öffnung des Epoxid-Ringes bewirken (200). Eine solche cis-Öffnung wurde von uns für die säurekatalysierte Öffnung des Epoxid-Ringes in 149d erwartet, da dessen Resistenz gegenüber dem Rückseitenangriff durch Nucleophile bei der LiAlH₄- und "Super-Hydrid"-Reduktion unverkennbar ist.

Nach fast quantitativer Umsetzung von 149d in wässrigem Aceton unter H₂SO₄-Katalyse wird kein 181d gefunden. Als Hauptprodukt wird der Dialkohol 195 in 62% Ausbeute isoliert. Ein anderes Produkt, das noch zu ca. 10% auftritt, weist laut ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls keine symmetrische Struktur auf. Für die Entstehung von 195 machen wir das intermediär auftretende pyramidale Carbenium-Ion 193 (S. 149) verantwortlich, das sich auf Grund der Gerüstgeometrie nicht einleiten kann. Durch eine 1,2-Verschiebung (Wagner-Meerwein-Umlagerung) der (C-1)-(C-13) -Bindung entsteht das planare Allylkation 194, das dann mit Wasser zum Diol 195 abreagiert.

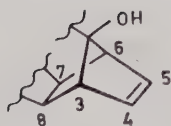


Die andere unsymmetrische Verbindung ist vermutlich ein anderes Abfangprodukt dieses Allylkations.

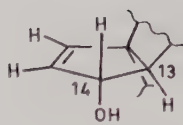
Die zwei Alkoholfunktionen in 195 sind durch das IR-Spektrum, den D_2O -Austausch (^1H -NMR) und die Elementaranalyse angezeigt. Durch Entkopplungsexperimente können folgende Sequenzen von Gerüstprotonen bzw. Kopplungskonstanten festgelegt werden:



Die Kopplungskonstanten von 6 Hz für Olefine und jeweils 3 Hz zu den allylischen Protonen sind typisch für Norbornene (201); zusammen mit den Signalen bei $\delta = 1.97$ und 1.85 mit $J_{7,8} = 9$ Hz (vgl. $J_{9,10} = 11$ Hz bei 191p, S. 148) machen sie das Strukturelement A (S. 150) wahrscheinlich. Typisch dafür sind auch die Kopplungskonstanten $J_{3,8}$ und $J_{6,7} < 0.5$ Hz (201). Das Proton bei $\delta = 4.60$ muß sich auf Grund der chemi-



A



B

schen Verschiebung und der Veränderung der Signalform nach Schütteln mit D_2O (Wegfall der $\underline{CH-OH}$ -Kopplung) an einem sekundären Alkohol -C-Atom befinden. Die Kopplungskonstante von 5.5 Hz weist wiederum auf einen Fünfring hin, sodaß mit $J_{13,14} = 2$ Hz B als zweites Strukturelement angezeigt ist.

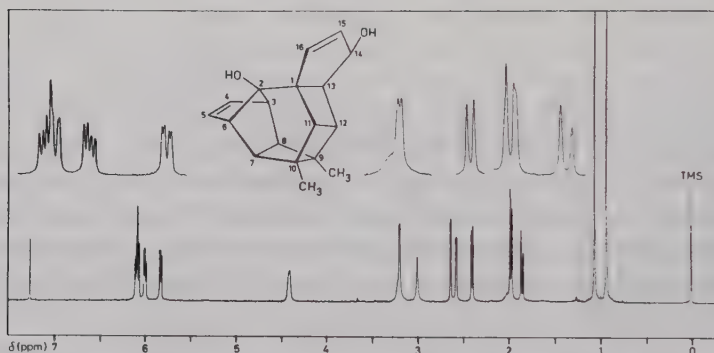


Abb. 68 1H -NMR-Spektrum von 195 in $CDCl_3$ (360 MHz).

$\delta = 6.10$ dd	5-H	$\delta = 2.63$ d	13-H
6.08 dd	16-H	2.57 d	6-H
6.00 dd	4-H	2.39 d	12-H ^{a)}
5.83 dd	15-H	1.97 d	11-H ^{a)} , 7-H ^{b)}
4.60 m	14-H	1.85 d	8-H ^{b)}
3.19 m	3-H, $\underline{OH}$	1.05 s	CH_3
3.00 m	$\underline{OH}$	0.92 s	CH_3

$J_{3,4} = 3$, $J_{4,5} = 6$, $J_{5,6} = 3$, $J_{7,8} = 9$, $J_{11,12} = 5.5$, $J_{13,14} = 2$, $J_{14,15} = 2$, $J_{14,16} = 1$, $J_{15,16} = 5.5$ Hz

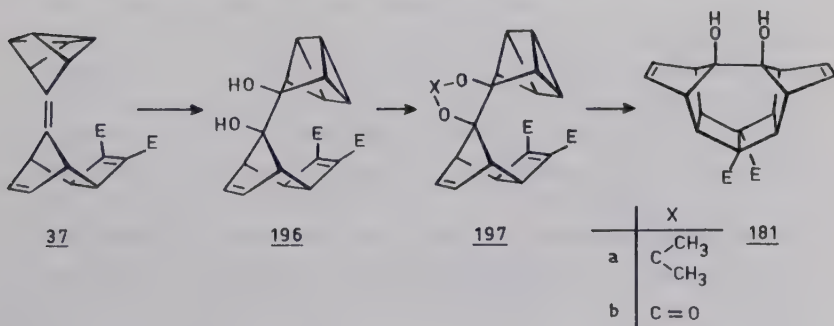
a)b) Zuordnung vertauschbar.

Bleiben noch die beiden Signale bei $\delta = 2.39$ und 1.97 mit $J_{11,12} = 5.5$ Hz. Verknüpfung dieser drei Strukturelemente nach dem Prinzip "of least motion" (202) und den oben beschriebenen mechanistischen Überlegungen ergibt die Struktur 195, deren Modell auch die tiefe Lage von 3-H gegenüber 6-H ($\Delta\delta = 0.62$ ppm) durch den "van der Waals-Effekt" (203), den 3-H und 13-H aufeinander ausüben, erklärt. Die am Modell gemessenen Diederwinkel $\angle_{7-H,8-H}$ von 0° , $\angle_{11-H,12-H}$ von 10° , $\angle_{12-H,13-H}$ von 115° und $\angle_{13-H,14-H}$ von 130° sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Kopplungskonstanten ($J_{12,13} = 0$ Hz).

2.7.3.5 Anmerkungen

Das Gerüst 149 kann in guter Gesamtausbeute ($>80\%$) ausgehend von 37 (S.133) aufgebaut werden. Durch die Umwandlung der Estersubstituenten in Methylgruppen kann die thermische Stabilität des Gerüsts beträchtlich erhöht werden. Die Gerüste 149 und 191 können als Modellverbindungen gelten für die Untersuchung bestimmter Öffnungsmechanismen von Epoxiden, da diese Gerüste einen Rückseitenangriff des Nucleophils am Epoxid-Ring vollständig ausschließen.

Mit dem Befund, daß sich die Epoxid-Funktion in 149d säurekatalysiert nur unter Umlagerung öffnen läßt, sind zunächst einmal die Grenzen des auf S. 133 beschriebenen "Papierkonzepts" aufgezeigt. Diese Schwierigkeit läßt sich allerdings möglicherweise umgehen, wenn man ausgehend von Diol 196 das Isopropyliden-Ketal 197a oder das Carbonat 197b einsetzt. Diese Ringe sollten sich unter Umgehung des Kations 193 (S.



149) zum Diol 181 spalten lassen. Von den möglichen Folgeprodukten von 181 (s. S. 133) sind neben dem Heptaprisman 188 noch das Tetraen 183 für eine intramolekulare $[4\pi+4\pi]$ -Photocycloaddition und das cis-6a,12a-Dihydrooctalen 184 als noch unbekanntes Isomeres des nicht überbrückten [14] Annulens (204) von Interesse.

3 Zusammenfassung

Kap. 2.1 beinhaltet die Herstellung der polycyclischen Ausgangssolefine nach der BARTON-Methode.

1. Die Ausbeute der Synthese von Biquadricyclanyliden ausgehend von Quadricyclanon wird durch Veränderung der Reaktionsführung von 20 auf 75 Prozent gesteigert.
2. Durch stereoselektive Addition von H_2S an die Azine 25/26 (S.10) zum syn-Thiadiazolidin 27 wird nach Oxidation, Thermolyse und Entschwefelung stereospezifisch das anti-Olefin 17 (S.11) erhalten.

In Kap. 2.2 wird die Reaktivität von Biquadricyclanyliden gegenüber Dienophilen untersucht.

3. ADM addiert sich an Biquadricyclanyliden zu einem Monoaddukt und drei Bisaddukten (anti, syn, Abfangprodukt des Cope-Produktes vom Monoaddukt).
4. MSA addiert sich nur zu anti-Produkten an Biquadricyclanyliden. Die Addukte werden als Methylester charakterisiert.
5. Azodicarbonsäuredimethylester addiert sich an Biquadricyclanyliden zu einem Mono- und einem Bis-Addukt. Die Carbonsäurefunktionen des Bisaddukts lassen sich zu der Bisazo-Verbindung 59 (S.34) abbauen. Die Thermolyse von 59 nimmt einen noch nicht geklärten Verlauf.

Kap. 2.3 bringt die Darstellung von Vergleichsverbindungen.

Kap. 2.4 beinhaltet die Photolyse verschiedener 9-Methylen-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Derivate.

6. Die direkte Belichtung des Tetraesters 16 (S.70) ergibt drei Primärprodukte, von denen zwei (92 und 93) durch intramolekulare Photocycloaddition zu den isolierbaren Endprodukten 84 und 85 abgefangen werden.
7. Die sensibilisierte Belichtung des Tetraesters 16 führt zu Produkten, die sich vom Diradikal 96 (S.73) ableiten lassen.
8. Die direkte und sensibilisierte Belichtung von 68 (S.83) ergibt auch das Produkt einer $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition, die aufgrund des großen Abstandes der parallelen Doppelbindungen von ca. 4.4 Å überraschend und ohne Beispiel ist.
9. Der Spin-Korrelationseffekt und die Produktbildung bei der Photolyse von 16 werden in der Diskussion auf partiell

ionische angeregte Zustände zurückgeführt.

Kap. 2.5 beinhaltet die Thermolyse verschiedener 9-Methylen-exo-tricyclo [4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Derivate.

10. Das Monoaddukt 37 (S.103) geht bei 80°C eine Cope-Umlagerung ein. Das instabile Primärprodukt kann mit ADM abgefangen werden. Die Struktur dieses Abfangproduktes wird durch Folgereaktionen belegt. Dabei wird das erste Beispiel einer intramolekularen Bishomo-dien-Addition gefunden.
11. Die Thermolyse des Tetraesters 16 liefert bei 110°C einheitlich und quantitativ 85 (S.110). Der Vergleich mit anderen Derivaten macht wahrscheinlich, daß es in 16 erstmals gelingt, mit Hilfe der zweiten Cyclobuten-Funktion die Cyclohexadiyl-Zwischenstufe der Cope-Umlagerung intramolekular abzufangen.

Kap. 2.6 beinhaltet thermisch induzierte Umlagerungen von 85.

12. Bei 170°C isomerisiert 85 (S.120) in einer Cyclobuten-Butadien-Ringöffnungsreaktion zu 91, das unter diesen Bedingungen zu 163 weiterreagiert. Für die Bildung von 163 wird unter anderem die Abfolge einer $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Cycloreversion, 1,3-C-Verschiebung und intramolekularen En-Reaktion diskutiert.

Kap. 2.7 beinhaltet die Versuche, die Molekülhälften in 11 bzw. 12 (S.127) zu überbrücken.

13. Das ADM-Trisaddukt an Biquadricyclanyliden läßt sich über eine Metall-katalysierte Addition von ADM an 16 nur in Ausbeuten < 3% darstellen.
14. Aus 37 (S.133) läßt sich nach Monoepoxidierung, katalytischer Öffnung des Quadricyclanteils und Belichtung in guten Ausbeuten die "halbgeschlossene" Verbindung 149 gewinnen, deren thermische Stabilität durch die mehrstufige Umwandlung der Estersubstituenten in Methylgruppen beträchtlich erhöht wird.
15. Bei dem Versuch, das Epoxid 149d (S.149) säurekatalytisch zum 1,2-Diol zu öffnen, treten Wagner-Meerwein-Umlagerungen - unter anderem zum 1,4-Diol 195 - ein.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden folgende Geräte benutzt:

1. Kernresonanz:

^1H -NMR:	60 MHz	Varian A 60 D
	90 MHz	Varian ERM 390
	180 MHz	Brucker HX 180
	250 MHz	Brucker WM 250
	360 MHz	Brucker HX 360
^{13}C -NMR:	25.2 MHz	Varian XL 100
	45.3 MHz	Brucker HX 180
	62.8 MHz	Brucker WM 250
	90.5 MHz	Brucker HX 360

Frau J. Bittel und den Herren F. Reinbold und F. Schillinger danke ich für die Aufnahmen der Spektren. Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, und Herrn Dr. D. Hunkler danke ich für die Aufnahmen der Hochfeldspektren und die Durchführung von Spezialexperimenten.

2. UV-Spektren: Zeiss DMR 21
 Spectronic 600
 Perkin-Elmer LC-55-S (HPLC)

3. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457 Grating Infrared Spectrometer

Alle Substanzen wurden im KBr-Pressling gemessen. Ich danke Frau C. Ley für die Aufnahme der Spektren.

4. Massenspektren: Varian MAT CH-4
 Varian MAT SM1-B

Herrn Dipl.-Chem. J. Wörth danke ich für die Aufnahme der Spektren. Angegeben sind nur die stärksten und/oder charakteristischsten Peaks.

5. Schmelzpunkte: Monoskop IV der Firma Bock, Frankfurt
 FP 2 der Firma Mettler, Gießen

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

6. Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC):

Pumpe: Waters 6000 A; Injektionssystem: Waters U6K;

analyt. Säule: Waters μ BONDAPAK C₁₈

präp. Säule: Knauer LiChrosorb RP-18 ϕ 16 mm

Detektor: UV-Spektrometer Perkin-Elmer LC-55-S

Die Elementaranalysen wurden in der Analyt. Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg durchgeführt. Frau H.Bähr danke ich für ihre Sorgfalt.

Bei der Säulenchromatographie wurde Kieselgel Woelm 0.05-0.20 mm verwendet. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden mit einem automatischen Fraktionskollektor durchgeführt. Zur analytischen DC-Kontrolle wurden Aluminiumfolien Woelm F 254/366 verwendet.

Die Tauchlampen für Belichtungen sind für jeden Versuch jeweils aufgeführt. Alle Belichtungen wurden, soweit nicht anderst vermerkt, in wasserfreien, UV-reinen, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Brennerstutzen der Hg-Hochdrucklampen wurden mit Leitungswasser (ca. 17°C) gekühlt.

Für ihre Mithilfe bedanke ich mich besonders bei Herrn Christoph Schacherer und Herrn Klaus Weidmann sowie den Herren G.Fehrenbach, M.Froom und E.Werle.

Herrn G.Fehrenbach danke ich für die Durchführung photographischer Arbeiten.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frl. Helga Hütig für die sorgfältige Durchführung der Zeichenarbeiten.

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanon-3-azin, Quadricyclanonazin

(20)

10.6 g (100.0 mmol) Quadricyclanon werden in 100 ml Methanol gelöst und mit 11.0 ml (55.0 mmol) 25%-Hydrazinhydratlösung versetzt. Danach wird die Lösung 4 h unter Rückfluß erhitzt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. 9.0 g 20 fallen als lange, nadelförmige, farblose Kristalle aus. Durch Einengen der Mutterlauge werden weitere 0.9 g 20 kristallin erhalten (9.9 g, 94%).

Schmp. 210°C (Zers.)

¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 2.5-2.0(m, 10H), 1.8-1.5(m, 2H)*

3,3'-Bi(tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanyliden), Biquadricyclanyliden (12)

a) Thiadiazolidin 21

Man löst 10.0 g (48 mmol) 20 in 400 ml destilliertem Chloroform, kühlt den Kolben mit einem Eisbad und leitet durch eine Fritte kräftig H₂S durch die Lösung. Die Reaktion wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (s. Abb. 69-71, S.158). Dazu kann die Reaktionslösung direkt vermessen werden, allerdings muß auch das NMR-Röhrchen bei 0°C gehalten werden, da sonst die Rückreaktion zu 20 und H₂S stattfindet. Sobald 20 vollständig umgesetzt ist - nach ca. 2.5 h -, wird das H₂S am Rotationsverdampfer entfernt. Bei einer Badtemperatur von maximal 15°C wird das Wasserstrahlvakuum ca. 5 min gehalten.

¹H-NMR (CHCl₃; 60 MHz): δ = 4.5-4.0(N-H), 2.0-1.8(m, 8H), 1.7-1.5(m, 4H) (Abb.71).

b) Thiadiazolin 19

Dann wird die nach a) hergestellte Lösung mit ca. 100 ml eiskaltem Methylenchlorid in einen Zweihalskolben überführt und sofort bei Eiskühlung 1.5 h mit 100 g (1.2 mol) Mangan(IV)di-

* Vollständige physikalische Daten siehe (17)

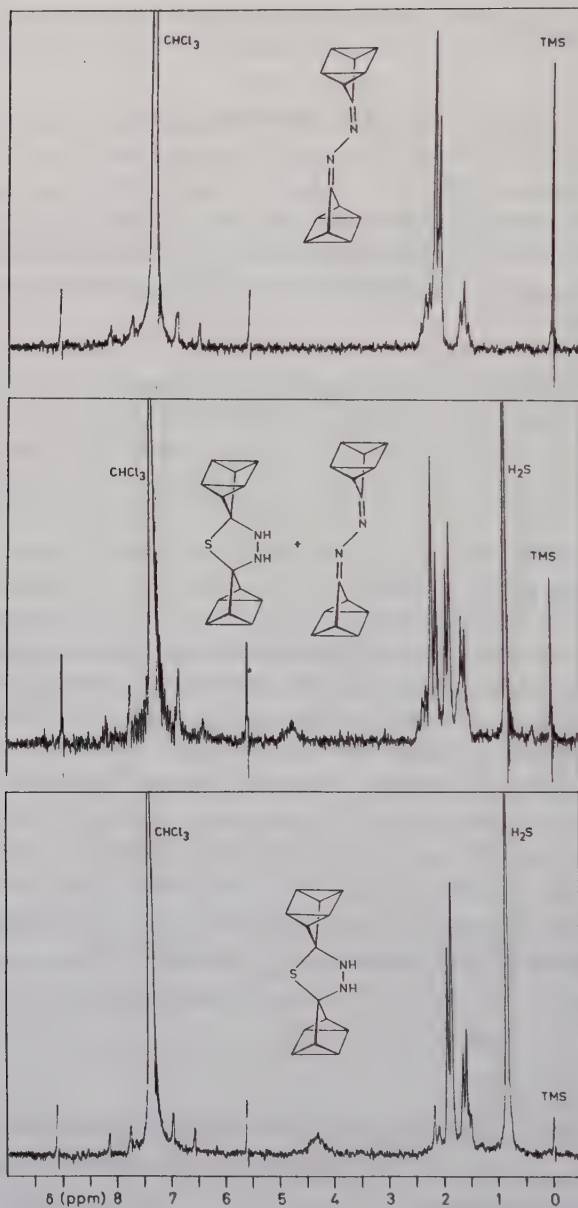


Abb. 69 - 71 ^1H -NMR-Kontrolle der Addition von H_2S an Azin 20 zum Thiadiazolidin 21 in CHCl_3 (60 MHz).

oxid (gefällt aktiv) stark gerührt (DC-Kontrolle; Methylenchlorid/Aceton 3:1; 21: $R_F=0.25$, 20: $R_F=0.35$, 19: $R_F=0.75$). Das Mangandioxid wird über eine große Fritte (D 3) abfiltriert, und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt.

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3 ; 60 MHz): $\delta = 2.3\text{--}1.9(\text{m}, 8\text{H})$, $1.8\text{--}1.5(\text{m}, 4\text{H})$.

c) Olefin 12

Der bei b) erhaltene Rückstand wird in 150 ml Toluol gelöst und mit 60 ml (0.5 mol) Trimethylphosphit versetzt und 1 h

VORSICHT: Bei Nichtentfernen des H_2S und ohne Verwendung von Lösungsmittel bei der Entschwefelung mit Trimethylphosphit kann es bei Zugabe von Trimethylphosphit zum eingedampften Thiadiazolin-Rückstand zu explosionsartiger Verpuffung kommen.

bei 90°C Badtemperatur gehalten. Anfänglich ist eine starke Stickstoffentwicklung zu beobachten. Toluol und überschüssiges Trimethylphosphit werden am Rotationsverdampfer entfernt. Das entstandene Thiotrimethylphosphat wird im Ölpumpenvakuum bei einer Badtemperatur von 60°C abdestilliert und mit NaOH hydrolysiert. Der Destillationsrückstand wird an 1 kg (7/100 cm) Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (9:1) chromatographiert. Zum Auftragen auf die Säule wird der Rückstand in ca. 100 ml Chloroform gelöst. Als erste Fraktion ($R_F=0.5$) werden 6.9 g (80%) Biquadricyclanlyden eluiert.

Schmp. 173°C (im geschlossenen Röhrchen)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): $\delta = 1.9(\text{s})$ *

Bicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trienon-9-azin (25/26)

Zur Lösung von 10.0 g (75.7 mmol) frisch destilliertem Keton 23 in 50 ml destilliertem Methanol wird die Lösung von 3.0 g (48.0 mmol) 80%-Hydrazinhydrat-Lösung in 5 ml Methanol langsam zugetropft. Es wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, der Reaktionsverlauf im DC verfolgt (Methylenchlorid/Ether (3:1): $R_F(\text{Keton}) = 0.65$, $R_F(\text{Azin}) = 0.45$). Nach vollständigem Umsatz

* Vollständige physikalische Daten siehe (17)

werden 7.5 g in farblosen Kristallen ausgefallenes Azin-Gemisch 25/26 über eine Fritte abgesaugt. Nach Einengen der Mutterlauge werden weitere 0.8 g Azingemisch kristallin erhalten. Gesamtausbeute 8.3 g (84%). Laut 250 MHz-¹H-NMR-Analyse des Rohprodukts ist das Verhältnis 25 zu 26 = 3:2. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol wird ein 8:1 -Gemisch von 25 und 26 erhalten, dessen Schmelzpunkt, UV-, IR-, MS- und Elementaranalyse hier angegeben ist.

Schmp. 189°C

25: ¹H-NMR (CDCl₃; 250 MHz): δ = 6.15-5.75(m, 8H), 5.57(ddd, 7,7'-H), 5.42(ddd, 8,8'-H), 3.84(m, 1,1'-H), 3.51(dd, 6,6'-H); J_{1,2} = 5, J_{1,7} = 1, J_{1,8} = 2.5, J_{5,6} = 7.5, J_{6,7} = 2.5, J_{6,8} = 1, J_{7,8} = 6 Hz; Abb. 1, S. 9.

¹³C-NMR (CDCl₃; 62.5 MHz): δ = 168.7(s, C-9,-9'), 132.4(d), 130.6(d), 125.1(d), 124.1(d), 123.9(d, C-7,-7'), 123.0(d, C-8,-8'), 48.2(d, C-6,-6'), 43.6(d, C-1,1').

26: ¹H-NMR (CDCl₃; 250 MHz): δ = 6.15-5.75(m, 8H), 5.58(ddd, 7,7'-H), 5.43(ddd, 8,8'-H), 3.95(m, 1,1'-H), 3.49(dd, 6,6'-H); J_{1,2} = 5, J_{1,7} = 1, J_{1,8} = 2.5, J_{5,6} = 7.5, J_{6,7} = 2.5, J_{6,8} = 1, J_{7,8} = 6 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃; 62.5 MHz): δ = 168.6(s, C-9,-9'), 131.8(d), 131.0(d), 125.1(d), 123.9(d), 123.6(d), 123.0(d), 48.2(d, C-6,-6'), 43.4(d, C-1,-1').

IR (KBr): 3060, 3020, 2950(C-H), 1680(C=N) cm⁻¹.

UV (Acetonitril): ε_{280 nm} = 3500, ε_{260 nm} = 5300.

MS (70 eV): m/e = 260(9%, M⁺), 130(33%, C₉H₈N⁺), 117(25%, C₉H₉⁺), 116(100%, C₉H₈⁺), 115(96%, C₉H₇⁺).

C₁₈H₁₆N₂ (260.3) Ber. C 83.04 H 6.19 N 10.76
Gef. C 82.76 H 6.03 N 10.88

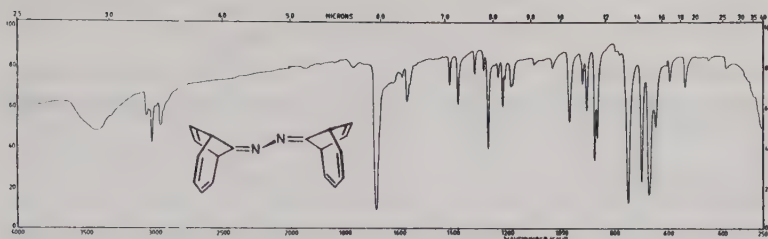


Abb. 72 IR-Spektrum von 25.

Anti-9,9'-bi(bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienyliden) (17)

a) Thiadiazolidin 27

Man löst 500 mg (1.9 mmol) Azingemisch 25/26 in 20 ml destilliertem Chloroform, kühlt den Kolben mit einer Methanol/Trockeneis-Mischung auf -30°C und leitet durch eine Fritte kräftig H_2S durch die Lösung. Nach 3 h wird das H_2S am Rotationsverdampfer entfernt. Dazu wird bei einer Kolbentemperatur von ca. 0°C das Wasserstrahlvakuum 5 min gehalten.

b) Thiadiazolin 24

Die nach a) hergestellte Lösung wird sofort mit ca. 20 ml eiskaltem Methylenchlorid in einen Zweihalskolben überführt und bei Eiskühlung ca. 1 h mit 8.0 g (92 mmol) Mangan(IV)dioxid (gefällt, aktiv) stark gerührt (DC-Kontrolle; Benzol/Essigester (3:1); 24: $R_F=0.55$, 25/26: $R_F=0.45$, 27: $R_F=0.3$). Das Mangan-dioxid wird über eine Fritte abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt.

c) Olefin 17

Der nach b) erhaltene Rückstand [‡] wird in 10 ml Toluol gelöst und mit 20 ml (170 mmol) Trimethylphosphit 24 h bei einer Badtemperatur von ca. 135°C rückfließend erhitzt. Toluol und Trimethylphosphit werden am Wasserstrahlvakuum, entstandenes Thio-trimethylphosphat im Ölpumpenvakuum (2 Torr) bei einer Badtemperatur von 60°C entfernt. Der Rückstand wird an 50 g (2/60 cm)

[‡] VORSICHT! (s. S.159)

Kieselgel mit 0.7 l Cyclohexan/Benzol (3:1) dann mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. 230 mg (52%) 17 (R_F in Cyclohexan/Benzol (3:1) = 0.25) und 210 mg (42%) 25/26 (R_F s. b)). 17 kann bei 125°C/15 Torr als farblose Nadeln sublimiert werden.

d) Episulfid 30

Der bei b) erhaltene Rückstand wird in 20 ml Toluol 2 h zum Rückfluß erhitzt, Toluol im Wasserstrahlvakuum entfernt, der Rückstand an 50 g (2/60 cm) Kieselgel mit 0.7 l Cyclohexan/Benzol (3:1), dann mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. 270 mg (53%) 30 (R_F in Cyclohexan/Benzol (3:1) = 0.15) und 210 mg (42%) 25/26 (R_F s. b)). 30 kann bei 130°C/15 Torr als farblose Kristalle sublimiert werden.

Anti-9,9'-bi(bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienyliden) (17)

Schmp. 212°C(im geschlossenen Röhrchen).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 250 MHz): δ = 6.18(m, 2,5,2',5'-H), 5.87(m, 3,4,3',4'-H), 5.32(m, 7,8,7',8'-H), 3.58(dd, 1,6,1',6'-H); $J_{1,2} = J_{5,6} = 7$, $J_{1,8} = J_{6,7} = 1$ Hz; Abb. 4, S. 14.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 60 MHz): δ = 6.4-5.7(m, 8H), 5.29(s, 7,8,7',8'-H), 3.53(d, 1,6,1',6'-H).

$^1\text{H-NMR}$ (D_6 Aceton; 60 MHz): δ = 6.5-5.8(m, 8H), 5.40 (s, 7,8,7',8'-H), 3.67(d, 1,6,1',6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 62.5 MHz): δ = 135.5(C-3,4,3',4'), 127.6(C-9,9'), 124.2(C-2,5,2',5'), 123.1(C-7,8,7',8'), 45.1(C-1,6,1',6').

IR (KBr): 3040, 3000, 2920(C-H), 870, 730, 680 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 282(sh, 3800), 270(sh, 6050), 261 (6800), 256(sh, 6600).

MS (70 eV): m/e = 232(16%, M^+), 231(19%, M^+-H), 217(19%, M^+-CH_3), 216(19%, M^+-CH_4), 215(29%), 202(18%, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_6$), 165(29%), 141(50%, $\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_7$), 128(34%, $\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_8$), 117(48%, C_9H_9^+), 116 (44%, C_9H_8^+), 115(100%, C_9H_7^+), 91(37%, C_7H_7^+).

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94
Gef. C 92.97 H 6.77

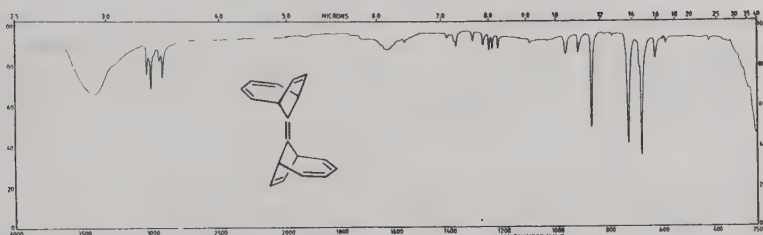


Abb. 73 IR-Spektrum von 17.

Syn-bicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien-9-spiro-2'-1,3,4-thiadiazolin-5'-spiro-9''-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (24)

Schmp. 145°C (unter N_2 -Entwicklung)

1H -NMR ($CDCl_3$; 250 MHz): δ = 6.16(m, 3,4,3',4'-H), 6.03(m, 2,5,2',5'-H), 5.45(d, 7,8,7',8'-H), 3.30(dd, 1,6,1',6'); $J_{1,2} = J_{5,6} = 7.5$, $J_{1,8} = J_{6,7} = 1.5$ Hz; Abb. 2, S. 12.

IR (KBr): 3020, 2920(C-H), 980, 740, 670 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon) = 315(sh, 400)$, 276(4800), 225(8400).

$C_{18}H_{16}N_2S$ (292.4) Ber. C 73.94 H 5.52 N 9.58 S 10.97
Gef. C 72.26 H 5.28 N 9.75 S 11.40

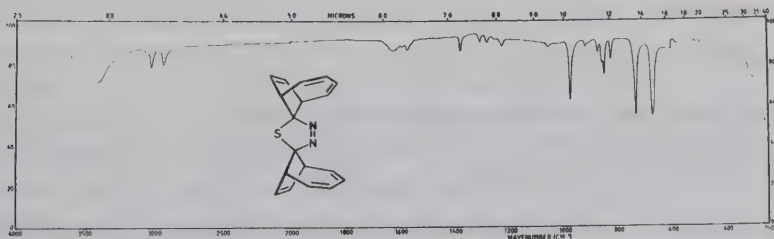


Abb. 74 IR-Spektrum von 24.

Anti-bicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien-9-spiro-2'-thiiran-3'-spi-
ro-9''-bicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien (30)

Schmp. 156°C (Subl.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 250 MHz): δ = 6.15-5.95(m, 6H), 5.85(m, 2H),
5.52(m, 7,8-H), 5.29(m, 7'',8''-H), 3.19(dd, 1,6-H), 2.82
(dd, 1',6''-H); $J_{1,2} = J_{5,6} = 7$, $J_{1',2''} = J_{5'',6''} = 7$, $J_{1,8}$
= $J_{6,7} = 1.5$ Hz, $J_{1',8''} = J_{6'',7''} = 1.5$ Hz; Abb. 3, S. 12.

IR (KBr): 3050, 3010, 2920(C-H), 670 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 279(3300)$, 262(5300).

MS (70 eV): $m/e = 264(8\%, \text{M}^+)$, 263(5%, M^+-H), 249(3%, M^+-CH_3),
231(12%, M^+-SH), 229(13%, M^+-SH_3), 216(17%, $\text{M}^+-\text{CH}_4\text{S}$), 215
(23%, $\text{M}^+-\text{CH}_5\text{S}$), 202(12%, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$), 185(58%, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_7$), 173
(25%, $\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_7$), 165(15%), 153(22%), 147(50%, $\text{M}^+-\text{C}_9\text{H}_9$), 115
(100%, C_9H_7^+), 91(25%, C_7H_7^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}$ (264.4) Ber. C 81.77 H 6.10 S 12.13
Gef. C 81.58 H 5.95 S 11.92

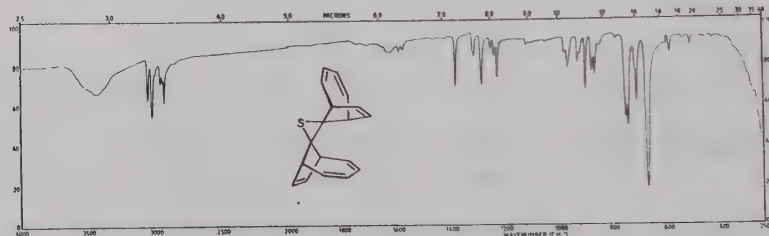


Abb. 75 IR-Spektrum von 30.

Addition von ADM an Biquadricyclanylidin 12

a) Zur Darstellung von 16

745 mg (4.1 mmol) 12 werden in 10 ml (81.3 mmol) ADM gelöst
und 2 d unter Stickstoff bei 60°C gehalten. Dann wird langsam
auf -5°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle ergeben aus
Methanol umkristallisiert 900 mg 16. Das Filtrat wird mit der
von Methanol befreiten Mutterlauge vereint, das Überschüssige

ADM bei 45°C/1Torr abdestilliert. Der Rückstand wird an 120 g (3/50 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Folgende Fraktionen werden nacheinander eluiert und aus Methanol umkristallisiert (R_F -Werte s. Tab.19) : Spuren von 12, ADM, 60 mg (5%) 37, 350 mg 16 (insgesamt also 1.25 g (65%)) und eine weitere Fraktion, die durch mehrmaliges Chromatographieren an Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether 9:1 in 60 mg (3%) 40 und 47 mg (2%) 38 aufgetrennt werden kann.

Verb.	R_F	Laufmittel	UV	JOD	$KMnO_4$
<u>12</u>	0.5	Cyclohexan/Essigester 9:1	-	x	x
ADM	0.35	Benzol/Essigester 9:1	x	-	x
<u>37</u>	0.2	" 9:1	x	x	x
<u>16</u>	0.4	" 2:1	x	x	x
	0.55	Methylenchlorid/Ether 3:1	x	x	x
<u>40</u>	0.5	" 3:1	x	x	x
<u>38</u>	0.35	" 3:1	x	x	x

Tab. 19: R_F -Werte der Addition von ADM an 12.

b) Zur Darstellung von 37

5.0 g (28 mmol) 12 werden mit 50 ml (407 mmol) ADM versetzt und bei 70°C Badtemperatur 3 h unter Stickstoff gerührt. Dann wird ADM bei 45°C/1 Torr, zum Schluß bei 60°C Badtemperatur bei ca. 0.2 Torr, abdestilliert. Der Rückstand wird an 550 g (5/100 cm) Kieselgel chromatographiert. Nacheinander werden zunächst mit 1.5 l Cyclohexan/Essigester (9:1), 1.5 l Benzol/Essigester (9:1) und dann mit Benzol/Essigester (2:1) 1.3 g (26%) 12, wenig ADM, 4.5 g (51%) 37, 2g (16%) 16 und 0.4g (3%) eines Gemisches aus 40 und 38 eluiert. Alle ADM-Addukte kristallisieren aus Methanol in farblosen Kristallen. (R_F -Werte s. Tab.19).

3-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-
 tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3',4'-dicarbonsäure-dimethyl-
 ester (37)

37

Schmp. 95°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): δ = 6.48(m, 7',8'-H), 3.79(s, 2 OCH_3), 3.41(m, 1',6'-H), 2.70(s, 2',5'-H), 1.9-1.3(m, 6H); Abb. 5.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 60 MHz): δ = 6.18(m, 7',8'-H), 3.40(m, 2 OCH_3 , 1',6'-H), 2.55(s, 2',5'-H), 1.8-1.3(m, 6H).

IR (KBr): 2950(C-H), 1710(C=O), 1620(C=C), 1435, 1425 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 263 nm (2200).

MS (70 eV): m/e = 322(9%, M^+), 263(46%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 231(41%), 204(47%), 203(100%), 202(60%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63
Gef. C 74.28 H 5.51

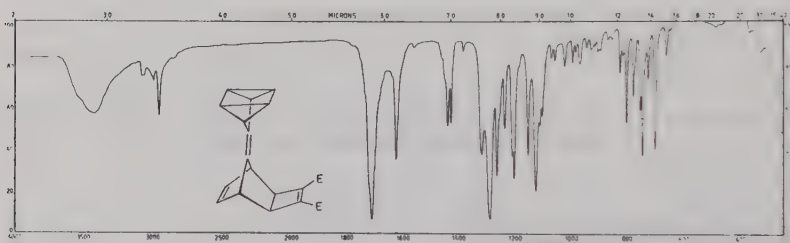


Abb. 76 IR-Spektrum von 37.

Anti-bi((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden)-
3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (16)

Schmp. 184°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): δ = 6.24(m, 7,8,7',8'-H), 3.79(s, 4 OCH_3), 3.07(m, 1,6,1',6'-H), 2.57(s, 2,5,2',5'-H); Abb. 6.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 60 MHz): δ = 5.97(m, 7,8,7',8'-H), 3.40(s, 4 OCH_3), 3.07(m, 1,6,1',6'-H), 2.38(s, 2,5,2',5'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 25 MHz): δ = 161.9(s, CO), 145.2(s, C-3,-4, -3',-4'), 136.2(d, C-7,-8,-7',-8'), 133.9(s, C-9,-9'), 51.7(q, OCH_3), 44.7(d, C-2,-5,-2',-5'), 42.2(d, C-1,-6,-1',-6'); $^1\text{J}_{\text{C-1,H}} = 152$, $^1\text{J}_{\text{C-2,H}} = 155$, $^1\text{J}_{\text{C-7,H}} = 173$, $^1\text{J}_{\text{OCH}_3,\text{H}} = 147$ Hz.

IR (KBr): 2950(C-H), 1715(C=O), 1625(C=C), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 264 \text{ nm}$ (3750).

C₂₆H₂₄O₈ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17

Gef. C 67.06 H 5.11

Röntgenstrukturanalyse: s. S. 22.

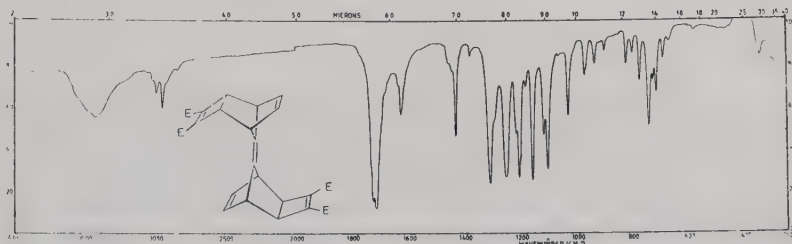


Abb. 77 IR-Spektrum von 16.

(1 α ,3 β ,6 β ,7 β ,8 α)-Tetracyclo[6.2.2.0^{1,7}.0^{3,6}]dodeca-4,9,11-tri-
en-2-spiro-3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3,4,9,10-te-
tracarbonsäure-tetramethylester (40)

Schmp. 189°C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum siehe Abb. 8, S. 20.

¹³C-NMR siehe Tab. 12, S. 105.

IR (KBr): 3070, 3010, 2950(C-H), 1725(C=O), 1600, 1550(C=C),
 1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 247 \text{ nm}$ (8200).

MS (70 eV): m/e = 464(0.1%, M⁺), 373(100%, M⁺-CO₂CH₃-CH₃OH),
 315(78%), 283(64%), 226(66%).

C₂₆H₂₄O₈ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17

Gef. C 66.99 H 5.15

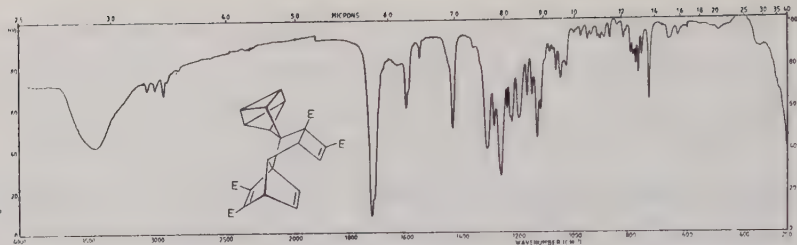


Abb. 78 IR-Spektrum von 40.

Syn-9,9'-bi((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-3,7-dienyl-
iden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (38)

Schmp. 201°C

¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 6.43(m, 7,8,7',8'-H), 3.88(s, 4 OCH₃), 3.21(m, 1,6,1',6'-H), 2.53(s, 2,5,2',5'-H); s. Abb. 7.

¹H-NMR (C₆D₆; 60 MHz): δ = 6.13(m, 7,8,7',8'-H), 3.82(s, 4 OCH₃), 3.23(m, 1,6,1',6'-H), 2.38(s, 2,5,2',5'-H).

IR (KBr): 3000, 2950, 2840(C-H), 1740, 1700(C=O), 1630(C=C), 1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 257 nm (3800).

MS (70 eV): m/e = 464(100%, M⁺), 433(36%), 432(31%, M⁺-CH₃OH), 373(67%).

C₂₆H₂₄O₈ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17
Gef. C 66.95 H 5.20

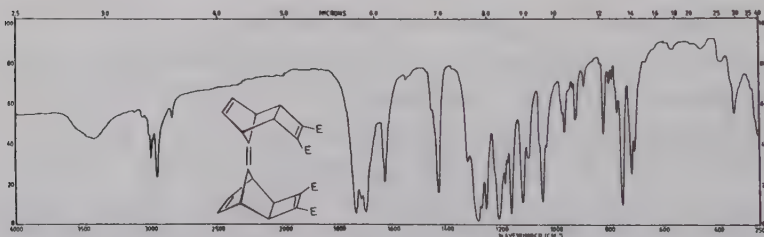


Abb. 79 IR-Spektrum von 38

Addition von überschüssigem MSA an 12

850 mg (4.72 mmol) 12 werden in 20 ml wasserfreiem Benzol mit 1.79 g (17.8 mmol) frisch sublimiertem MSA (80°C Badtemperatur/1 Torr) 24 h rückfließend erhitzt. Schwerlösliche MSA-Addukte fallen aus. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, und an der Ölpumpe überschüssiges MSA absublimiert. Der Rückstand wird mit 60 ml wasserfreiem Methanol und 100 mg p-Toluolsulfonsäure 16 h rückfließend erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) chromatographiert. Zunächst werden 950 mg (43%) 43c ($R_F=0.43$) eluiert, dann 750 mg eines 5:1-Gemisches von (28%) 44c ($R_F=0.3$) und (6%) 45c ($R_F=0.25$). Der Rest, vermutlich polymeres Material, bleibt auf der Säule zurück. Das 44c/45c-Gemisch wird durch wiederholte Chromatographie an 60 g (2/60 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) getrennt. Alle Tetraester werden aus Methanol umkristallisiert.

Anti-9,9'-bi((1 α ,2 β ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonyliden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (43c)

Schmp. 217°C

¹H-NMR (CDCl₃; 360 MHz): δ = 6.22(m, 7,8,7',8'-H), 3.65(s, 4 OCH₃), 3.13(m, 1,6,1',6'-H), 2.54(m, 3,4,3',4'-H), 2.46(m, 2,5,2',5'-H); s. Abb. 11, S. 25.

¹H-NMR (D₆ Aceton; 360 MHz): δ = 6.30(m, 7,8,7',8'-H), 3.60(s, 4 OCH₃), 3.31(m, 1,6,1',6'-H), 2.54(AA'XX', 3,4,3',4'-H), 2.38(AA'XX', 2,5,2',5'-H); J(AX) = 4.3, J(AA') = 10, J(XX') = 6.5 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃; 90.5 MHz): δ = 173.2(s, CO), 136.1(d, C-7, -8, -7', -8'), 133.3(s, C-9, -9'), 51.8(q, OCH₃), 45.9(d, C-1, -6, -1', -6'), 39.9(d, C-3, -4, -3', -4'), 38.7(d, C-2, -5, -2', -5').

IR (KBr): 2960(C-H), 1735(C=O), 1435 cm⁻¹.

$C_{26}H_{26}O_8$ (466.5) Ber. C 66.67 H 5.98
Gef. C 66.66 H 5.88

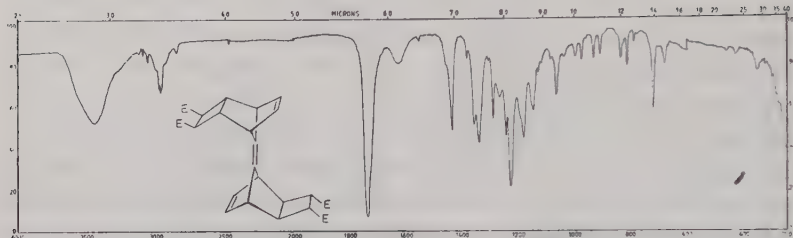


Abb. 80 IR-Spektrum von 43c.

Anti-9-((1 α ,2 β ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-
9'-yliden)-(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-
3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (44c)

Schmp. 179°C

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.28(m, 7,8-H), 6.05(m, 7',8'-H),
3.70(m, 1,6-H), 3.63(s, 2 OCH₃), 3.60(s, 2 OCH₃), 3.47
(m, 3,4-H), 3.12(m, 1',6'-H), 2.50(m, 3',4'-H), 2.33(m,
2,5,2',5'-H); Abb. 12, S. 25.

¹³C-NMR (CDCl₃; 90.5 MHz): δ = 173.6(s, CO), 170.4(s, CO),
138.2(d), 134.2(d), 133.0(s, C-9,-9'), 51.7(q, OCH₃),
51.4(q, OCH₃), 46.1(d, C-1',-6'), 44.3(d, C-1,-6), 39.6
(d), 39.2(d), 38.8(d), 37.1(d).

IR (KBr): 2960(C-H), 1740, 1725(C=O), 1435 cm⁻¹.

$C_{26}H_{26}O_8$ (466.5) Ber. C 66.67 H 5.98
Gef. C 66.38 H 5.86

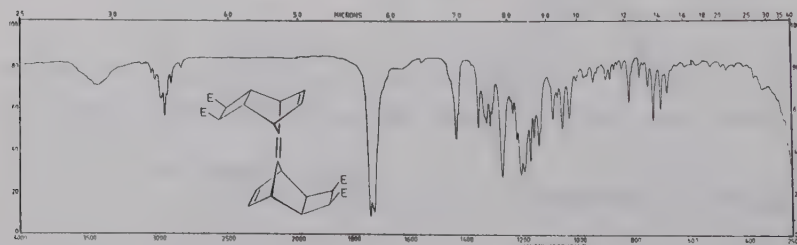


Abb. 81 IR-Spektrum von 44c.

Anti-9,9'-bi((1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonenyliden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (45c)

Schmp. 258°C

¹H-NMR (CDCl₃; 360 MHz): δ = 6.02(m, 7,8,7',8'-H), 3.56(s, 4 OCH₃), 3.53(m, 1,6,1',6'-H), 3.45(AA'XX', 3,4,3',4'-H), 2.27(AA'XX', 2,5,2',5'-H); s. Abb. 13, S.26.

IR (KBr): 3050, 2960, 2950(C-H), 1740(C=O), 1425 cm⁻¹.

C₂₆H₂₆O₈ (466.5) Ber. C 66.67 H 5.98
Gef. C 66.21 H 6.01

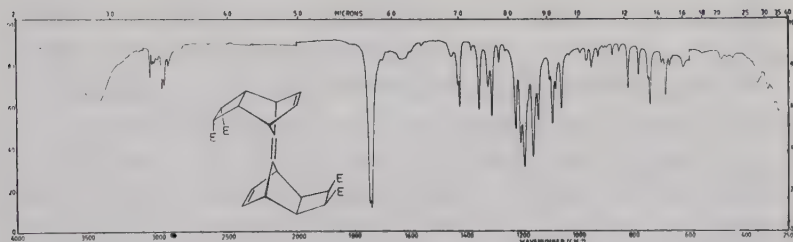


Abb. 82 IR-Spektrum von 45c.

3-((1 α ,2 β ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α)-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-9-yliden)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3',4'-dicarbonsäure-dimethylester (41c)

1.0 g (5.6 mmol) 12 und 600 mg (6.1 mmol) frisch sublimiertes MSA werden in 25 ml Toluol unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Dieses Gemisch wird dann zu einer Lösung von 450 mg (17.4 mmol) Natrium in 100 ml wasserfreiem Methanol gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung in einen 500 ml Scheidetrichter überführt und mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht. Nach Zugabe von 150 ml Wasser und 150 ml Ether tritt Phasentrennung ein. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die gesammelten Ether-Extrakte werden

zweimal mit je 75 ml Wasser gewaschen, die Ether-Phase mit 12 ml einer etherischen Diazomethanlösung (ca. 0.8 mol/l) versetzt und 5 min gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und über NaSO_4 getrocknet. 1.85 g Rohprodukt werden an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Nacheinander werden 280 mg (28%) 12, 860 mg (48%) 41c und 200 mg (8%) eines Gemisches von Tetraestern eluiert und aus Methanol umkristallisiert. R_F -Werte in Benzol/Essigester (3:1): 12 0.65, 41c 0.5, Tetraester ca. 0.4.

Schmp. 105°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 90 MHz): δ = 6.23(m, 7',8'-H), 3.65(s, 2 OCH_3), 3.28(m, 1',6'-H), 2.75(m, 3',4'-H), 2.48(m, 2',5'-H), 1.82(m, 4H), 1.63(m, 2H); Abb. 14, S. 28.

IR (KBr): 3060, 2960(C-H), 1730(C=O), 1435 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21
Gef. C 73.83 H 6.00

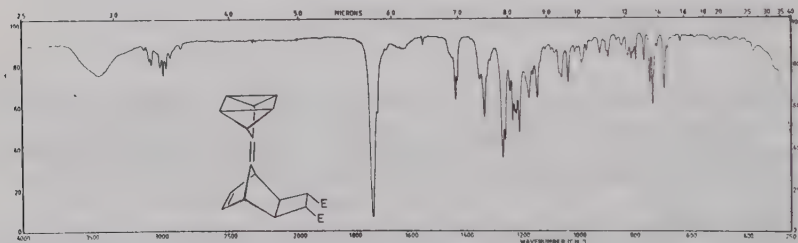


Abb. 83 IR-Spektrum von 41c.

Thermolyse von 12 in Vinylencarbonat.

A) NMR-Versuch: 30 mg 12 werden im NMR-Röhrchen mit 0.3 ml Vinylencarbonat versetzt. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und 2 h bei 130°C gehalten. Im Spektrum ist keine Veränderung zu sehen. Nach 2 h bei 150°C ist das Signal von 12 fast vollständig verschwunden, jedoch treten keine neuen Signale auf.

B) Präparativer Versuch: 300 mg 12 werden mit 5 ml frisch destilliertem Vinylencarbonat versetzt und 20 h unter Stickstoff bei 150°C gerührt. Dann wird überschüssiges Vinylencarbonat bei 0.3 Torr und einer Badtemperatur von 60°C abdestilliert. Der Rückstand wird an 50 g (2/60 cm) Kieselgel mit 400 ml Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Außer 20 mg 12 wird keine einheitliche Substanz eluiert. Dann wird nacheinander mit 600 ml Benzol/Essigester (3:1) und mit 600 ml Methylenchlorid/Aceton (3:1) chromatographiert. Außer geringen Mengen von vermutlichen Vinylencarbonat-Oligomeren wird keine Substanz eluiert (¹H-NMR- und DC-Kontrolle).

Addition von Azodicarbonsäuredimethylester an 12 in Toluol

320 mg (1.78 mmol) 12 und 720 mg (4.92 mmol) Azodicarbonsäuredimethylester werden in 15 ml destilliertem Toluol gelöst und 9 h rückfließend erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand an 50 g (2/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Zunächst werden 40 mg (12%) 12 mit $R_F=0.6$, dann Azodicarbonsäuredimethylester mit $R_F=0.45$ und schließlich 280 mg (48%) 56 mit $R_F=0.3$, die aus Methanol in farblosen Kristallen anfallen, eluiert. Nach Wechsel des Laufmittels zu Methylenchlorid/Aceton (3:1) werden fortwährend Azodicarbonsäuredimethylester-Oligomere eluiert, mit $R_F=0.5$ erhält man eine Fraktion, aus der nach Zugabe von Methanol 40 mg (5%) 57 als farblose Kristalle anfallen.

Addition von Azodicarbonsäuredimethylester an 12 in Substanz

1.0 g (5.56 mmol) 12 werden in 5 ml (37.62 mmol) Azodicarbonsäuredimethylester unter Stickstoff 16 h bei 100°C gehalten. Dann wird der überschüssige Azoester bei 0.2 Torr bei einer Badtemperatur von 80°C abdestilliert, der Rückstand mit 5 ml Methanol versetzt und aufgeköcht. Nach langsamen Abkühlen werden 1.02 g 57 feinkristallin erhalten. Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand (ca. 4.5 g) an 350 g (4/80 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Aceton (3:1) chromatographiert. Es wird kein 12 und kein 56 eluiert. Mit $R_F=$

0.5 werden 1.8 g unbekannter Substanz eluiert, die im ^1H -NMR nur Signale bei $\delta = 4$ ppm zeigt. Durch Zugabe von Methanol lassen sich aber weitere 100 mg 57 kristallin erhalten. Gesamtausbeute an 57: 1.12 g (43%).

3-(3,4-Diaza-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-9-yliden)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3',4'-dicarbonsäure-dimethylester (56)

Schmp. 179°C

^1H -NMR (CDCl_3 ; 90 MHz): $\delta = 6.27(\text{m}, 7',8'\text{-H}), 4.30(\text{s}, 2',5'\text{-H}), 3.88(\text{m}, 1',6'\text{-H}), 3.70(\text{s}, 2 \text{ OCH}_3), 1.83(\text{m}, 4\text{H}), 1.63(\text{m}, 2\text{H})$;
Abb. 15, S.32.

IR (KBr): 1735, 1715(C=O), 1435 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (326.4) Ber. C 66.25 H 5.56 N 8.58
Gef. C 66.14 H 5.37 N 8.45

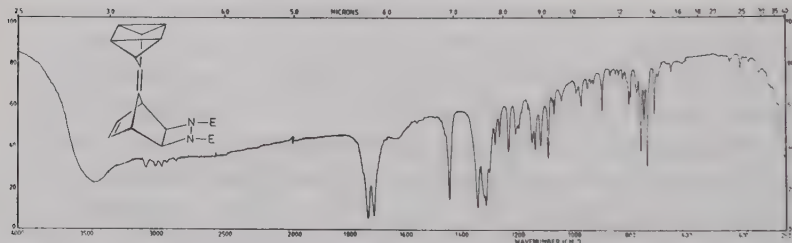


Abb. 84 IR-Spektrum von 56.

Anti-9,9'-bi(3,4-diaza-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonenyliden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (57)

Schmp. > 270°C (Zers.)

^1H -NMR (CDCl_3 ; 90 MHz): $\delta = 6.15(\text{m}, 7,8,7',8'\text{-H}), 4.18(\text{s}, 2,5,2',5'\text{-H}), 3.71(\text{s}, 4 \text{ OCH}_3), 3.66(\text{m}, 1,6,1',6'\text{-H})$;
Abb. 16, S.33.

IR (KBr): 2950(C-H), 1750, 1700(C=O), 1445 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8$ (472.5) Ber. C 55.93 H 5.12 N 11.86
Gef. C 55.30 H 5.18 N 11.27

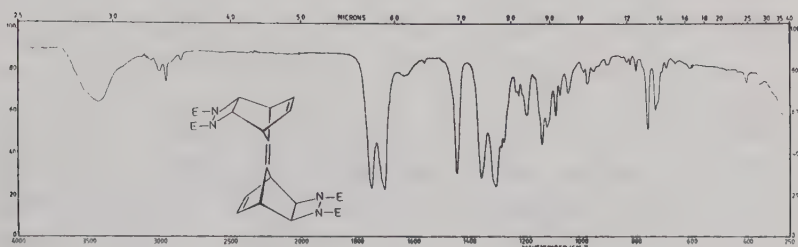


Abb. 85 IR-Spektrum von 57.

Anti-9,9'-bi(3,4-diaza-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden) (59)

1.0 g (2.12 mmol) 57 werden in 100 ml Methanol aufgeschlämmt, mit 40 g KOH versetzt und unter Stickstoff 2.5 h bei einer Badtemperatur von 110^oC rückfließend erhitzt. Laut DC (Methylenchlorid/Aceton (3:1)) ist der Umsatz vollständig. Zur Lösung werden 200 ml Wasser gegeben und unter Rühren und Eiskühlung ca. 70 ml konz. Salzsäure zugetropft, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Dann wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und nach Zugabe von 100 ml Methylenchlorid und 3.5 g (40 mmol) MnO_2 (gefällt, aktiv) 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von weiteren 300 ml Methylenchlorid wird die Lösung in einen Scheidetrichter filtriert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt. Nach Zugabe von 5 ml Methanol zum Rückstand erhält man 400 mg (80%) 59 als farblose Kristalle.

Schmp. > 185^oC (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 90 MHz): δ = 6.22(m, 7,8,7';8'-H), 3.97(m, 2,5,2';5'-H), 3.33(m, 1,6,1';6'-H); Abb. 17, S.34.

IR (KBr): 3000(C-H), 1555, 1455, 1300 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 348 nm (sh, 280), 341 nm (310).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (236.2) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.71
Gef. C 69.97 H 4.94 N 24.65

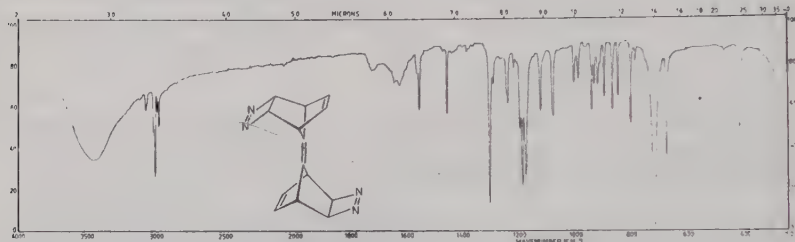


Abb. 86 IR-Spektrum von 59.

Thermolyse von 59

30 mg 59 werden in 5 ml destilliertem Diglyme bei 110°C gehalten. Die Reaktion wird im DC verfolgt (Benzol/Essigester (9:1), Methylenchlorid/Ether (3:1), Methylenchlorid/Aceton (3:1)). Nach 3.5 h ist 59 verbraucht, kein anderes definiert laufendes Produkt entsteht, auch nicht Biquadricyclanyliden 12 oder Binorbornadienyliden 11. Die Lösung wird tiefschwarz und kohleähnliche Produkte fallen aus. Der gleiche Verlauf wird auch bei der Thermolyse in Pyridin beobachtet. Auch dort gibt die $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle keinerlei Hinweise auf ein einheitliches Produkt.

Direkte Photolyse von 59

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280$ nm

300 mg (1.27 mmol) 59 werden in 160 ml Acetonitril bei 0°C Außenkühlung 20 min bestrahlt. Laut DC (Benzol/Essigester (9:1)) entstehen neben Polymeren 3 Produkte: 12 ($R_F=0.6$),

eine unbekannte Substanz ($R_F=0.25$) und 61 ($R_F=0.2$). Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes sind nur die Signale von 12, 61 und 59 auszumachen. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel zunächst mit 300 ml Benzol/Essigester (9:1), dann mit 300 ml Methylenchlorid/Ether (3:1) chromatographiert. Es werden 10 mg (4%) 12, 60 mg (23%) 61 und schließlich 190 mg (63%) 59 eluiert. Die Substanz mit $R_F=0.25$ wird nicht eluiert. Vermutlich zersetzt sie sich auf der Säule. 61 zerstört sich auch zum Teil auf Kieselgel, ebenso bei dem Versuch es aus Methanol umzukristallisieren und kann deshalb nicht analysenrein isoliert werden.

Aceton-sensibilisierte Photolyse von 59

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex

$\lambda > 280 \text{ nm}$

670 mg (2.84 mmol) 59 werden in 120 ml Aceton bei 0°C Außenkühlung 25 min bestrahlt. Bei ^1H -NMR- und DC-Kontrolle sind neben Polymeren nur 12, 61 und 59 zu identifizieren. Die Lösung wird von ungelöstem Ausgangsmaterial abdekantiert, die zurückbleibenden Kristalle nochmals in 120 ml Aceton gelöst und 25 min bestrahlt. Die Lösungen werden vereint und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird an 60 g (2/60 cm) Kieselgel zunächst mit 500 ml Benzol/Essigester (3:1), dann mit Methylenchlorid/Ether (3:1) chromatographiert. 120 mg (24%) 12, 90 mg (15%) des sich auf Kieselgel zersetzenden 61 und 110 mg (16%) 59 werden nacheinander eluiert.

3-(3,4-Diaza-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienyliden)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (61)

^1H -NMR (CDCl_3 ; 90 MHz): $\delta = 6.37(\text{m}, 7', 8'-\text{H})$, $4.05(\text{m}, 2', 5'-\text{H})$, $3.60(\text{m}, 1', 6'-\text{H})$, $1.78(\text{m}, 4\text{H})$, $1.53(\text{m}, 2\text{H})$; Abb. 18, S.36.

Epoxidierung von 16

3.0 g (6.5 mmol) 16 und 1.1 g (5.5 mmol) 85%-m-Chlorperbenzoesäure werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand an 300 g (3/90 cm) Kieselgel zunächst mit 1 l Methylenchlorid/Ether (9:1), dann mit (3:1) chromatographiert. Folgende Verbindungen werden nacheinander eluiert (R_F -Werte in Methylenchlorid/Ether (3:1) und aus Methanol umkristallisiert: 970 mg (32%) 16 ($R_F=0.55$), 180 mg (6%) 67 ($R_F=0.45$), mindestens zwei Produkte in Ausbeuten kleiner 0.5%, 1.35 g (44%) 68 ($R_F=0.2$) und 200 mg (6%) 70 ($R_F=0.1$). Die Fraktion von 68 ist noch zu ca. 5% einer Substanz gleicher Symmetrie, jedoch ohne olefinische Protonen und einem um 16 größeren Molekulargewicht verunreinigt. Um 68 analysenrein darzustellen, muß diese Fraktion mehrmals chromatographiert werden, wobei jeweils die ersten Fraktionen gesammelt werden.

Anti-10-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-8-oxa-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 α ,9 α)-tetracyclo[4.3.1.0^{2,5}.0^{7,9}]-deca-3-en-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (67)

Schmp. 197°C

¹H-NMR (CDCl_3 ; 90 MHz): δ = 6.17(m, 7',8'-H), 3.77(s, 2 OCH₃), 3.70(s, 2 OCH₃), 3.37(m, 7,9-H), 3.02(m, 1',6'-H), 2.92(s, 2,5-H), 2.73(m, 1,6-H), 2.60(s, 2',5'-H); Abb. 19, S.40.

¹H-NMR (C_6D_6 ; 60 MHz): δ = 5.98(m, 7',8'-H), 3.40(m, 14H), 3.00(m, 4H), 2.77(m, 2H), 2.37(s, 2H).

IR (KBr): 2990, 2950(C-H), 1730, 1710(C=O), 1630(C=C), 1430 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\epsilon_{265 \text{ nm}} = 3700$, $\epsilon_{230 \text{ nm}} = 8500$

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_9$ (480.5)	Ber. C 65.00 H 5.00
	Gef. C 65.16 H 4.89

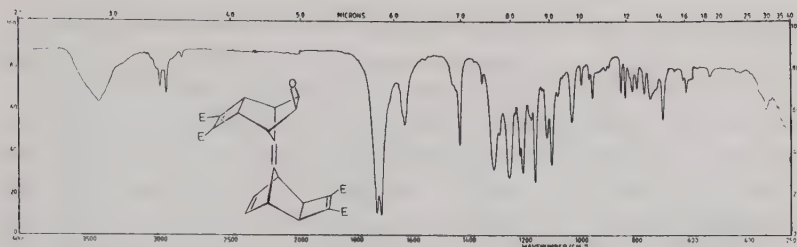


Abb. 87 IR-Spektrum von 67.

Anti-10-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-8-oxa-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,9 β)-tetracyclo[4.3.1.0^{2,5}.0^{7,9}]deca-3-en-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester
(68)

Schmp. 204°C (Zers.)

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.22(m, 7',8'-H), 3.79(s, 2 OCH₃), 3.74(s, 2 OCH₃), 3.12(m, 7,9-H, 1',6'-H), 3.01(m, 1,6-H), 2.88(s, 2,5-H), 2.59(s, 2',5'-H); Abb. 20, S. 40.

¹H-NMR (C₆D₆; 60 MHz): δ = 6.07(m, 7',8'-H), 3.58(s, 2 OCH₃), 3.43(s, 2 OCH₃), 3.27(m, 2H), 3.03(s, 2H), 2.63(s, 2H), 2.47(m, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 162.2(s, CO), 161.2(s, CO), 145.7(s, C-9'), 145.0(s, C-3',-4'), 142.6(s, C-3,-4), 136.1(d, C-7',8'), 116.7(s, C-10), 51.7(q, OCH₃), 50.5(d, C-7,-9), 44.6(d, C-2',-5'), 44.1(d, C-2,-5), 42.7(d, C-1',6'), 41.1(d, C-1,-6).

IR (KBr): 3000, 2950(C-H), 1720(C=O), 1630(C=C), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\epsilon_{265 \text{ nm}}$ = 3500, $\epsilon_{230 \text{ nm}}$ = 9400

C₂₆H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00
Gef. C 64.83 H 5.13

Röntgenstrukturanalyse siehe S. 42.

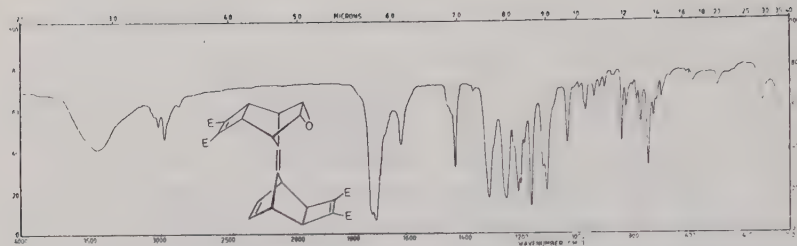


Abb. 88 IR-Spektrum von 68.

Anti-10,10'-bis(8-oxa-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,9 β)-tetracyclo[4.3.
1,0^{2,5}.0^{7,9}]deca-3-enyliden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-te-
tramethylester (70)

Schmp. 255°C (Zers.)

¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 3.87(s, 4 OCH₃), 3.20(s, 4H),
3.16(s, 4H), 2.95(s, 2,5,2';5'-H); Abb. 21, S. 41.

¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 161.7(s, CO), 142.5(s, C-3,-4,
-3';-4'), 128.6(s, C-10,-10'), 51.8(q, OCH₃), 50.7(d,
C-7,-9,-7';-9'), 43.9(d, C-2,-5,-2';-5'), 41.5(d, C-1,-6,
-1';-6').

IR (KBr): 2950(C-H), 1730(C=O), 1630(C=C), 1440 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 234 nm (12 000).

C₂₆H₂₄O₁₀ (496.5) Ber. C 62.90 H 4.84
Gef. C 62.71 H 5.04

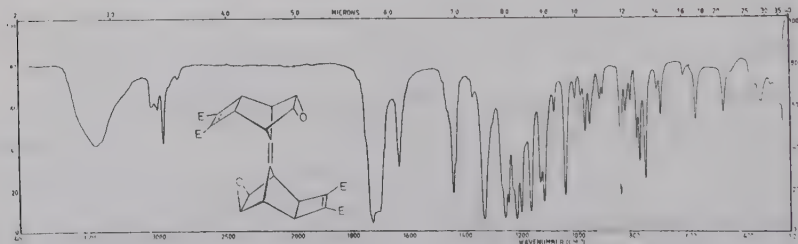


Abb. 89 IR-Spektrum von 70.

Anti-9,9'-bi((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3-enyl-
iden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (74)

Zu einer Aufschlammung von 40 mg Palladium auf Calciumcarbonat (10% Pd) in 10 ml Methylenchlorid werden in einer Hydrierapparatur die Lösung von 500 mg (1.08 mmol) 16 in 40 ml Methylenchlorid zugegeben und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur hydriert. Nach ca. 20 h wird kein Wasserstoff (insgesamt ca. 50 ml) mehr verbraucht. Die Lösung wird mehrfach filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 470 mg (93%) 74 werden in farblosen Kristallen erhalten.

Schmp. 178°C

¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 3.81(s, 4 OCH₃), 2.72(s, 2,5, 2',5'-H), 2.60(m, 1,6,1',6'-H), 1.6-1.1(m, 8H); Abb. 23, S. 44.

¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 161.7(s, CO), 142.7(s, C-3,-4, -3',-4'), 133.2(s, C-9,-9'), 51.6(q, OCH₃), 46.6(d, C-2, -5,-2',-5'), 38.3(d, C-1,-6,-1',-6'), 27.0(dd, C-7,-8,-7',-8').

IR (KBr): 2980, 2960, 2880(C-H), 1745, 1720(C=O), 1430 cm⁻¹

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 229 nm (13 000).

C₂₆H₂₈O₈ (468.5) Ber. C 66.67 H 5.98
Gef. C 66.44 H 6.05

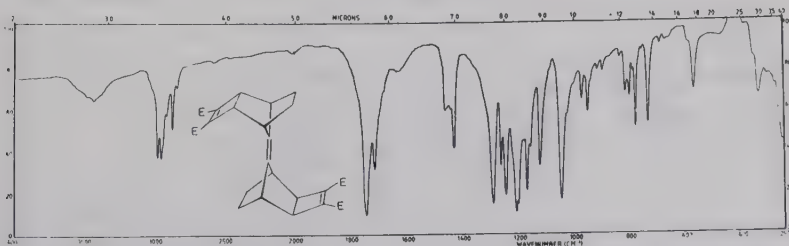


Abb. 90 IR-Spektrum von 74.

Addition von ADM an 41c

300 mg (0.92 mmol) 41c und 300 mg (2.1 mmol) ADM werden in 10 ml Toluol 24 h rückfließend erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 60 g (2/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Zunächst werden ADM und Spuren von 41c, dann 340 mg (79%) 75/76 ($R_F=0.1$) im Verhältnis 1:2 eluiert. Der Rest bleibt - vermutlich polymer - auf der Säule zurück. Nach Zugabe von 5 ml Methanol zu der Fraktion 75/76 fallen 180 mg 76 kristallin aus. Die Mutterlauge wird mehrmals an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Als erste Fraktionen werden 100 mg 75, als nächste 30 mg 76 angereichert und aus Methanol umkristallisiert. Isolierte Ausbeuten: 210 mg (49%) 76 und 100 mg (23%) 75.

Anti-9-((1 α ,2 β ,3 β ,4 β , 5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-9-yliden)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (75)

Schmp. 135°C

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.37(m, 7,8-H), 6.02(m, 7',8'-H), 3.75(s, 2 OCH₃), 3.63(s, 2 OCH₃), 3.20(m, 1,6-H), 2.93(m, 1',6'-H), 2.62(s, 2,5-H), 2.53(m, 3',4'-H), 2.35(m, 2',5'-H); Abb. 24, S. 46.

IR (KBr): 3000, 2950(C-H), 1740, 1720, 1710(C=O), 1630(C=C), 1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 262 nm (1900)

C ₂₆ H ₂₆ O ₈ (466.5)	Ber. C 66.94	H 5.62
	Gef. C 66.82	H 5.55

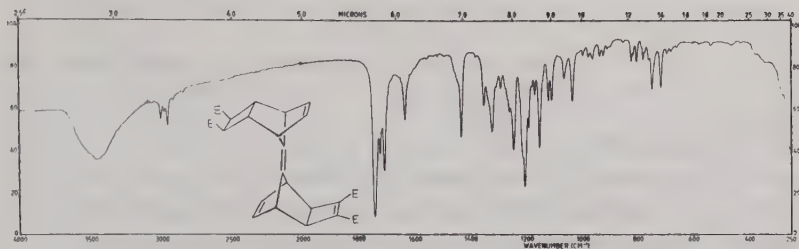


Abb. 91 IR-Spektrum von 75.

Syn-9-((1 α ,2 β ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-
9-yliden)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-
3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (76)

Schmp. 162°C

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.36(m, 7,8-H), 6.10(m, 7',8'-H),
3.74(s, 2 OCH₃), 3.63(s, 2 OCH₃), 3.22(m, 1,6-H), 3.02(m,
1',6'-H), 2.63(s, 2,5-H), 2.37(m, 3',4'-H), 2.30(m, 2',5'-H);
Abb. 26, S. 47.

IR (KBr): 2980, 2950(C-H), 1740, 1730, 1700(C=O), 1625(C=C),
1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 259 nm (2000).

C₂₆H₂₆O₈ (466.5) Ber. C 66.94 H 5.62
Gef. C 66.71 H 5.56

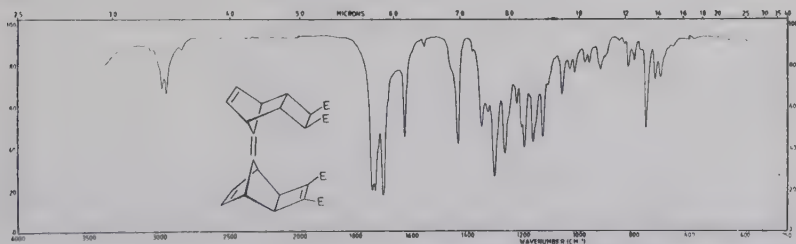


Abb. 92 IR-Spektrum von 76.

9-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-
tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-di-
methylester (77)

130 mg (0.4 mmol) 37 und 30 mg (0.03 mmol) PdI₂(Ph₃Sb)₂ werden in 3 ml Chloroform gelöst und bei 40°C Badtemperatur unter Stickstoff gerührt. Die Reaktion wird ¹H-spektroskopisch verfolgt. Nach 10 h ist alles Ausgangsmaterial verbraucht. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand an 30 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Nach dem tiefroten Katalysator wird 77 (R_F=0.45) eluiert. Der Rückstand dieser Fraktion kristallisiert nach Zugabe von wenigen Tropfen Methanol in farblosen Kristallen: 120 mg (92%) 77.

Schmp. 102°C

¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 6.77(m, 2;3'-H^a), 6.68(m, 5;6'-H^a), 6.23(m, 7,8-H), 3.79(m, 2 OCH₃, 1;4'-H), 3.13 (m, 1,6-H), 2.55(s, 2,5-H); Abb. 28, S. 49.

IR (KBr): 3040, 2990, 2940(C-H), 1730, 1710(C=O), 1640(C=C), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 262 nm (2100).

C₂₀H₁₈O₄ (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63
 Gef. C 74.54 H 5.44

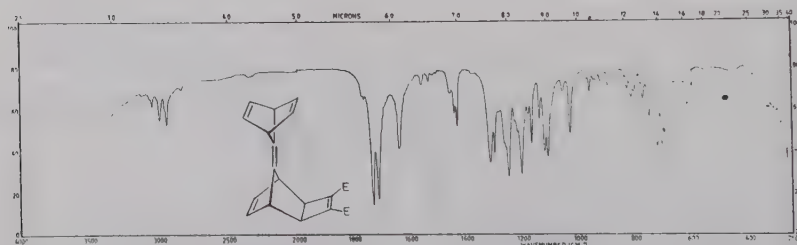


Abb. 93 IR-Spektrum von 77.

Direkte Belichtung von 16 (Belichtungsversuch 1)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

200 mg 16 werden in 130 ml Acetonitril gelöst und bei 0°C Außenkühlung 3 h bestrahlt (^1H -NMR-Kontrolle). Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Die einzige Fraktion die eluiert wird, ergibt aus ca. 10 ml Methanol umkristallisiert 150 mg (75%) 84. Aus der Mutterlauge fallen nach Einengen noch 15 mg (8%) 85 aus.

D,L-(1R*,4S*,7R*,10S*)-Nonacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{11,18}.0^{12,17}]oktadeca-8,14-dien-3,4,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester [¶] (84)

Schmp. 170°C

^1H -NMR-Spektrum siehe Abb. 29,30,31, S. 55; Tab. 5, S. 56.

^{13}C -NMR-Spektrum siehe Abb. 32, S. 57; Tab. 5, S. 56.

IR (KBr): 2950, 2910, 2840(C-H), 1720(C=O), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\epsilon_{230 \text{ nm}} = 2700$.

MS (70 eV): m/e = 464(7%, M⁺), 433(32%, M⁺ -CH₃O), 400(32%, M⁺ -2 CH₃OH), 373(72%), 372(56%), 345(52%), 341(72%), 313(100%), 226(82%).

C₂₆H₂₄O₈ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17
 Gef. C 67.00 H 5.43

[¶] In Chem. Abstr. ist dieses Molekül als 3,4,5,8-Ethanedilylidene-9,10,11-metheno-3H-dicyclopent[c,h]indene-4,9,10,14(5H)-tetracarboxylic acid,5a,8,11,11a-tetrahydro-tetramethylester registriert.

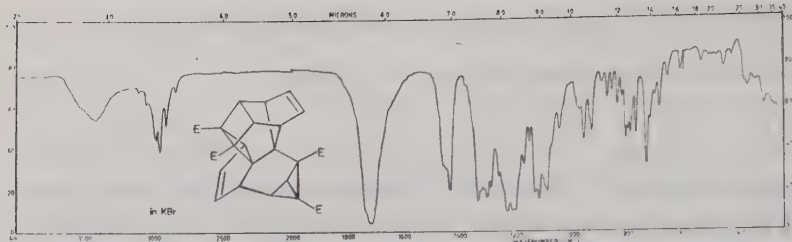


Abb. 94 IR-Spektrum von 84.

D,L-(1R*,3S*,7R*,10S*)-Oktacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.0^{3,6}.0^{11,18}.0^{12,17}]oktadeca-4,8,14-trien-3,4,11,18-tetra-
carbonsäure-tetramethylester (85)

Beschreibung der physikalischen Daten auf S. 209.

Direkte Belichtung von 16 in Anwesenheit von Sauerstoff
(Belichtungsversuch 2)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

200 mg 16 werden in 130 ml Acetonitril gelöst und bei 0°C Außenkühlung bestrahlt. Durch die Lösung wird statt Stickstoff nun Sauerstoff geleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich schnell (¹H-NMR-Kontrolle) wie in Belichtungsversuch 1. Im DC ist ebenfalls kein anderes Produkt wie in Versuch 1 zu sehen. Nach 3 h Bestrahlungsdauer wird die Lösung wie in Versuch 1 aufgearbeitet. Es werden wiederum 150 mg (75%) 84 und 15 mg (8%) 85 erhalten.

Direkte Belichtung von 16 in Methanol (Belichtungsversuch 3)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

300 mg 16 werden in 450 ml Methanol gelöst und in einer Normag-Umwälzapparat bei 17°C 5.5 h bestrahlt (¹H-NMR- und

DC-Kontrolle). Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Die einzige Fraktion, die eluiert wird, ergibt aus ca. 15 ml Methanol umkristallisiert 180 mg (60%) 84. Der Rest, vermutlich Polymere, bleibt auf der Säule zurück.

Direkte Belichtung von 16 (Belichtungsversuch 4)

Brenner: Hg-Niederdruck Hanau Typ 2346 (28 W)

Filter: Vycor $\lambda = 254 \text{ nm}$

200 mg 16 werden in 250 ml Acetonitril gelöst und bei einer Außenkühlung von 0°C 2.5 h bestrahlt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt, und der Rückstand an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Es wird nur eine Fraktion eluiert, der Rest vermutlich Polymere, bleibt auf der Säule zurück. Aus dieser Fraktion werden durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol 30 mg (15%) 16 und danach 80 mg (40%) 84 erhalten.

Direkte Belichtung von 16 bei -190°C (Belichtungsversuch 5)

Brenner: Hg-Niederdruck Hanau Typ 2346 (28 W)

Filter: Vycor $\lambda = 254 \text{ nm}$

In einer Quarzapparatur werden 90 mg 16 in 110 ml 2-Methyl-tetrahydrofuran gelöst und mit flüssigem Stickstoff zu einem Glas gefroren. Das Glas wird 1 h bestrahlt, dabei färbt es sich leicht gelblich. Beim Auftauen bleibt diese Färbung erhalten. Nach dem Auftauen wird die Lösung durchmischt und wieder eingefroren. Dann wird eine weitere Stunde bestrahlt, wieder aufgetaut und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Im DC (KMnO_4) ist nur der Fleck von 16 und 84 zu sehen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben 16 und 84 noch 2-Methyl-tetrahydrofuran-Oligomere. Der Rückstand wird an 15 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Auch nach Chromatographie ist die Fraktion von 16 und 84 mit Oligomeren verunreinigt. Durch Umkristallisieren aus Methanol lassen sich 60 mg eines 3:1 -Gemisches

von 84 und 16 erhalten. Die restlichen 30 mg bleiben vermutlich polymer auf der Säule zurück.

Direkte Belichtung von 16 bei 120°C (Belichtungsversuch 6)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

290 mg 16 werden in einer Bestrahlungapparatur mit vakuum-isoliertem Kühlstutzen in 150 ml Ethylenglykolmonomethylether auf ca. 120°C erhitzt und dann 3 h bei dieser Temperatur bestrahlt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Die eluierten Fraktionen werden geteilt. Aus der ersten Hälfte fallen nach Zugabe von 2 ml Methanol 20 mg 16 und nach Einengen der Mutterlauge 40 mg (14%) 85 aus; aus der zweiten Hälfte ebenfalls 20 mg (insgesamt also 40 mg (14%)) 16 und nach Einengen der Mutterlauge 20 mg (7%) 16 aus.

Direkte Belichtung von 16 in Anwesenheit von ADM bei Raumtemperatur (Belichtungsversuch 7)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280$

300 mg (0.65 mmol) 16 und 980 mg (6.90 mmol) ADM werden in 430 ml Acetonitril gelöst und in einer Normag-Umwälzapparatur 1 h bei Raumtemperatur bestrahlt ($^1\text{H-NMR}$ - und DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, und ADM im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Methanol versetzt. Es fallen 150 mg 84 und 16 im Verhältnis 9:1 aus. Der Rückstand der Mutterlauge wird an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Nach ADM werden 60 mg eines Gemisches von 16, 84 und 85 eluiert. Ausbeute an Isomeren insgesamt: 210 mg (70%).

Direkte Belichtung von 16 in ADM bei 80°C (Belichtungsver-
such 8)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

530 mg (1.14 mmol) 16 werden in 50 ml (410 mmol) ADM bei einer Außenbadtemperatur von 80°C bestrahlt. Bereits nach 5 min ist die Lösung tiefgelb gefärbt. Nach 2 h wird die Bestrahlung abgebrochen, ADM im Ölpumpenvakuum bei 50° Badtemperatur abdestilliert. Der Rückstand wird mit 5 ml Methanol versetzt. 410 mg 16 fallen kristallin aus. Die Mutterlauge wird an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester zunächst mit 700 ml (9:1), dann (3:1) chromatographiert. Mit $R_F = 0.35$ (3:1) wird zunächst noch ADM eluiert. Alle folgenden Fraktionen enthalten ADM-Oligomere. Aus dem Rückstand der nächsten Fraktionen werden nach Zugabe von Methanol noch 30 mg 16 (insgesamt 83%) und 50 mg (9%, 56% bez. Umsatz) 84 erhalten. Mit $R_F=0.15$ (3:1) werden noch 320 mg einer gelben Flüssigkeit eluiert, die nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch ein ADM-Oligomeres sein muß. Andere Isomere von 16 oder Addukte von ADM an diese Isomeren werden nicht gefunden.

Direkte Belichtung von 16 in $\text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OD}$ (Belichtungsver-
such 9)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

300 mg (0.65 mmol) 16 werden in der Bestrahlungsapparatur in 100 ml Methanol- d_1 gelöst. 250 mg (10.9 mmol) Natrium werden zugegeben und nach 10 min wird die Lösung bei einer Badtemperatur von 90°C (Rückflußkühler) 1.5 h bestrahlt. Danach werden 1.3 g (13.3 mmol) MSA zum Abfangen des Natriummethanolats zugegeben und bis zum Abkühlen der Photolyseemischung 1 h gerührt. Das Methanol- d_1 wird abdestilliert, der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Drei Substanzen mit ungefähr

gleichen R_F -Werten (0.35) werden eluiert, die sich durch fraktionierte Kristallisation voneinander trennen lassen: 40 mg (13%) 16, 90 mg (30%) 84 und 50 mg (16%) eines Methanol- d_1 -Adduktes an 16 (s.u.). Die genaue Integration der Protonenspektren von 16 und 84 und alle noch vorhandenen Kopplungen der einzelnen Protonen zeigen, daß in 16 und 84 kein Deuterium eingebaut wird.

3'-Methoxy-4'-deutero-anti-9-((1 α ,2 β ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-7-nonen-9-yliden)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester

Schmp. 176°C

1H -NMR ($CDCl_3$; 250 MHz): δ = 6.31(m, 7,8- H^a), 6.07(m, 7;8'- H^a), 3.76(s, 1 OCH_3), 3.74(s, 1 OCH_3), 3.69(s, 1 OCH_3), 3.68(s, 1 OCH_3), 3.28(m, 1'- H^b), 3.18(s, 1 OCH_3), 3.12(m, 1- H^b), 3.09(m, 6- H^b), 2.90(m, 6'- H^b), 2.55(s, 2,5-H), 2.54(dd, 2'-H), 2.16(dd, 5'-H); $J_{2;5'} = 8$, $J_{1;2'} = 1$, $J_{5;6'} = 1$ Hz.

MS (70 eV): m/e = 497(100%, M^+), 466(40%, $M^+ - CH_3O$), 406(50%), 374(64%), 346(70%).

Direkte Belichtung von 84 (Belichtungsversuch 10)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280$

200 mg 84 werden unter den Bedingungen von Belichtungsversuch 1 bestrahlt, aufgearbeitet und chromatographiert. Die einzige Fraktion, die eluiert wird, besteht aus 195 mg (98%) 84.

a), b) Zuordnung vertauschbar.

Direkte Belichtung von 84 (Belichtungsversuch 11)

Brenner: Hg-Niederdruck Hanau Typ 2346 (28 W)

Filter: Vycor

$\lambda = 254 \text{ nm}$

200 mg 84 werden unter den Bedingungen von Belichtungsversuch 4 bestrahlt, aufgearbeitet und chromatographiert. Es wird nur eine einheitliche Fraktion von 130 mg (65%) 84 eluiert. Der Rest bleibt vermutlich polymer auf der Säule zurück.

DL-(1R*,4S*,7S*,8R*,11S*)-9-Oxa-dekacyclo[9.8.0.0^{1,7}.0^{2,14}.0^{2,17}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{8,10}.0^{12,19}.0^{13,18}]nonadeca-15-en-3,4,12,

19-tetracarbonsäure-tetramethylester (86)

230 mg (0.5 mmol) 84, 300 mg (1.5 mmol) 85-proz. m-Chlorperbenzoesäure und 200 mg trockenes Na_2HPO_4 werden in 10 ml Methylenchlorid 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird abgesaugt, das Filtrat mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt und nacheinander mit wässriger Na_2SO_3 -Lsg., NaHCO_3 -Lsg. und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Es werden zwei Fraktionen eluiert: Mit $R_F=0.35$ 30 mg (13%) 84 und mit $R_F=0.25$ 86, das aus Methanol umkristallisiert 80 mg (33%) farblose, blättchenförmige Kristalle ergibt. Der Rest, vermutlich höhermolekulare Zersetzungsprodukte, bleibt auf der Säule zurück.

Schmp. 227°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe S. 60.

IR (KBr): 2960(C-H), 1710(C=O), 1430 cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_9$ (480.5)	Ber. C 65.00 H 5.00
	Gef. C 64.80 H 5.02

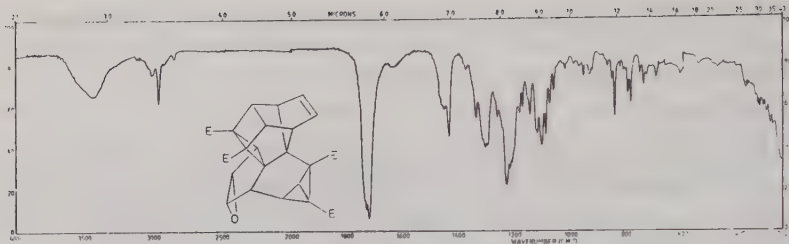


Abb. 95 IR-Spektrum von 86.

Aceton-snsibilisierte Belichtung von 16 (Belichtungsver-
such 12)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

In einer Normag-Umwälzapparatur werden 370 mg 16 in 430 ml Aceton bei einer Temperatur von 17°C 30 min bestrahlt. Danach wird das Aceton im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 230 mg reines 16 werden zurückerhalten. Die eingedampfte Mutterlauge wird an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Die erste Fraktion ($R_F \sim 0.3$) enthält 16, 90 und 88 (Diese drei Verbindungen zeigen auch in anderen Lösungsmittelgemischen gleiche R_F -Werte.). Nach Zugabe von 1 ml Methanol zu dieser Fraktion fallen 50 mg eines 3:1 - Gemisches von 90 und 16 aus. 90 läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol nicht vollständig von 16 befreien. In der Mutterlauge bleiben 60 mg 88 zurück, das aus Methanol, n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, Benzol und Essigester nicht kristallin erhalten werden kann. Die folgenden Fraktionen enthalten eine Vielzahl von Produkten (DC-Kontrolle), deren Anteil sehr gering ist; das meiste, vermutlich Polymere, bleibt auf der Säule zurück.

Umsatz: 34%; Ausbeute: 38 mg (10%, 29% bez. Umsatz) 90,

60 mg (16%, 47% bez. Umsatz) 88.

Anti-7-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien-2,3,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (88)

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 74.

MS (70 eV): m/e = 464(2%, M⁺), 432(25%, M⁺ -CH₃OH), 400(22%, M⁺ -2 CH₃OH), 373(63%), 372(45%), 345(48%), 341(61%), 313(100%).

Eingehende Charakterisierung als Pyrazolin 104.

D,L-(1R^{*},3R^{*},7R^{*},10S^{*})-Oktacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.0^{3,6}.0^{11,18}.0^{12,17}]oktadeca-4,8,14-trien-4,5,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (90)

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 79.

¹³C-NMR-Daten siehe S. 80.

MS (70 eV) (Probe mit ca. 10% 16): m/e = 464(1%, M⁺), 433(40%, M⁺ -CH₃OH), 432(100%, M⁺ -CH₃OH), 313(55%).

Eingehende Charakterisierung als Monoepoxid 107.

Benzophenon-sensibilisierte Belichtung von 16

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Wertheim UVW-55 λ = 310-410 nm

300 mg 16 und 1.3 g Benzophenon werden in 130 ml Acetonitril bei einer Außenkühlung von 0°C 30 min bestrahlt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Als erste Fraktion (R_F=0.65) wird Benzophenon eluiert. Als zweite Fraktion (R_F~0.3) erhält man ein Substanzgemisch, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol zunächst 60 mg 16, dann 40 mg 90 und 16 im Verhältnis 3:1 und schließlich noch 20 mg 89 gewonnen werden. In der Mutterlauge bleiben 90 mg 88 zurück. Ansonsten wird kei-

ne Substanz mehr eluiert. Der Rest, vermutlich Polymere, bleibt auf der Säule zurück.

Umsatz: 77%; Ausbeute: 30 mg (10%, 13% bez. Umsatz) 90, 90 mg (30%, 39% bez. Umsatz) 88, 20 mg (7%, 9% bez. Umsatz) 89.

Daten von 89: s. S. 204.

Fluorenon-sensibilisierte Belichtung von 16 (Belichtungsver- such 14)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Wertheim UVW-55 $\lambda = 310-410$ nm

300 mg 16 und 1 g Fluorenon werden in 130 ml Acetonitril bei einer Außenkühlung von 0°C 2.5 h bestrahlt. Laut ^1H -NMR- und DC-Kontrolle entsteht kein neues Produkt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Fluorenon ($R_F=0.5$) und 290 mg (97%) 16 ($R_F=0.35$) werden nacheinander eluiert.

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 84 (Belichtungsver- such 15)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280$ nm

In einer Normag-Umwälzapparatur werden 290 mg (0.62 mmol) 84 in 400 ml Aceton bei einer Temperatur von 17°C unter ^1H -NMR-Kontrolle bestrahlt. Nach 6 h wird die Bestrahlung abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 45 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. 95 ($R_F=0.3$) und 84 ($R_F=0.25$) werden nacheinander eluiert und aus wenig Methanol umkristallisiert. Es werden 15 mg (5%, 7% bez. Umsatz) 95 und 80 mg (28%) 84 isoliert. Der Rest, vermutlich höhermolekulare Produkte, bleibt auf der Säule zurück.

D,L-(1R*,3S*,7R*,10S*)-Nonacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.

0^{3,5}.0^{4,6}.0^{11,18}.0^{12,17}]oktadeca-8-en-3,4,11,18-tetracarbon-

säure-tetramethylester (95)

Schmp. 173°C

¹H-NMR (CDCl₃; 180 MHz): δ = 6.04(ddd, 9-H), 5.68(ddd, 8-H), 3.74(s, OCH₃), 3.68(s, 2 OCH₃), 3.55(s, OCH₃), 3.17(m, 10-H), 2.98(dd, 6-H), 2.88(dd, 5-H), 2.80(dd, 17-H), 2.65(m, 7-H), 2.59(dd, 12-H), 2.53(m, 16-H), 2.48(m, 13-H), 2.26(m, 1H), 1.6-1.4(m, 2H), 1.26(m, 1H); J_{5,6} = 3.5, J_{5,7} = 1.5, J_{6,7} = 1, J_{7,8} = 2.5, J_{7,9} = 1.5, J_{8,9} = 5.5, J_{8,10} = 2, J_{9,10} = 2, J_{12,13} = 1.5, J_{12,17} = 6.5, J_{16,17} = 1 Hz.

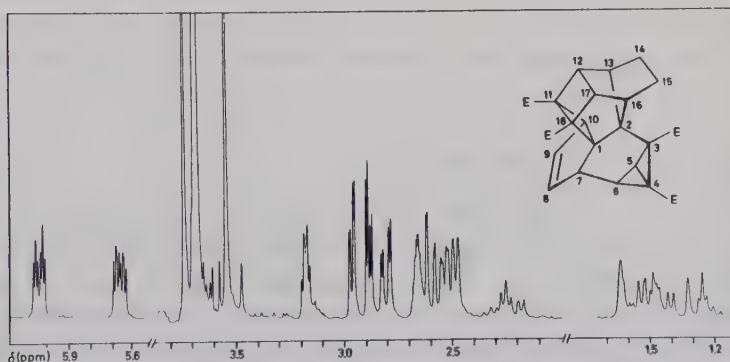


Abb. 96 ¹H-NMR-Spektrum von 95 in CDCl₃ (180 MHz).

IR (KBr): 3080, 2950, 2880(C-H), 1725(C=O), 1435 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/e = 466(20%, M⁺), 435(49%, M⁺ -CH₃O), 434(100%, M⁺ -CH₃OH), 407(45%, M⁺ -CO₂CH₃), 375(91%), 374(55%), 347(54%), 315(76%).

C₂₆H₂₆O₈ (466.5) Ber. C 66.94 H 5.62
Gef. C 66.99 H 5.46

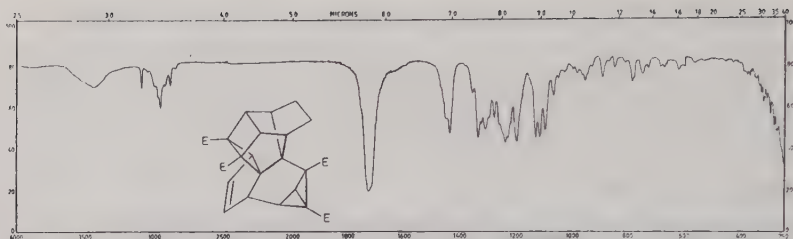


Abb. 97 IR-Spektrum von 95.

Thermolyse von 88

100 mg 88 werden in 0.4 ml CDCl_3 gelöst und im NMR-Röhrchen abgeschmolzen. Bei einer Temperatur von 100°C ist die Probe nach 1.5 h noch unverändert. Beim Erhitzen auf 120°C verschwindet das Ausgangsmaterial, aber keine neuen Signale sind zu sehen. Nach 3 h ist alles 88 verschwunden. Laut DC-(Benzol/Essigester (2:1) und Methylenchlorid/Ether (3:1)) entsteht ein nicht auftrennbares Gemisch von vielen Substanzen von $R_F=0.5$ durchgehend bis zur Startlinie.

Addition von Diazomethan an 88

100 mg (0.22 mmol) werden in 1.5 ml Methylenchlorid mit 0.2 ml (0.16 mmol) einer 0.8 M etherischen Lösung von Diazomethan versetzt und 20 min bei Raumtemperatur im Dunkeln stehengelassen. Dann wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand an 10 g (1/30 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Zunächst werden mit $R_F=0.35$ 65 mg (65%) Ausgangsmaterial eluiert und dann mit $R_F=0.25$ ca. 30 mg eines Gemisches von zwei Diazomethanaddukten, die weiter an 8 g (1/30 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) chromatographiert werden. Mit $R_F=0.4$ werden 15 mg (14%) 104 und mit $R_F=0.3$ 10 mg eines weiteren Adduktes eluiert. 104 ergibt aus Methanol farblose Kristalle, während das andere Addukt nicht kristallisiert.

Anti-9-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-(1 α ,2 β ,6 β ,7 α ,8 β ,12 β)-3,4-diaza-tetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodeca-3,10-dien-1,2,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (104)

Schmp. 160°C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 78.

IR (KBr): 2950(C-H), 1730(C=O), 1635(C=C), 1540(N=N), 1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 326(\text{sh}, 500), 244(16\ 500) \text{ nm.}$

C₂₇H₂₆N₂O₈ (506.5) Ber. C 64.03 H 5.17 N 5.53
Gef. C 63.63 H 5.13 N 5.48

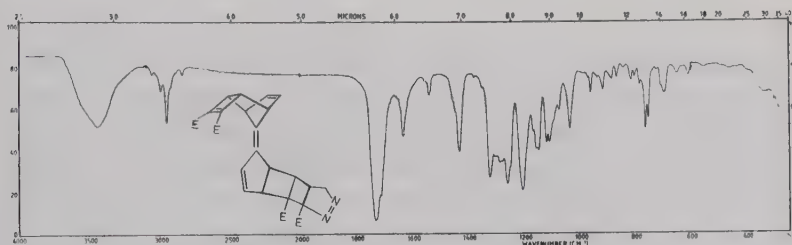


Abb. 98 IR-Spektrum von 104.

D,L-(1R^{*},5S^{*},11S^{*},14R^{*},15R^{*})-6-Oxa-nonacyclo[9.8.0.0^{1,14}.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,19}.0^{5,7}.0^{8,19}.0^{15,18}]nonadeca-12,16-dien-2,10,16,17-tetracarbonsäure-tetramethylester (107)

Ein Gemisch von 70 mg (0.1 mmol) 90 und (0.05 mmol) 16 im Verhältnis 9:5 wird mit 20 mg (0.1 mmol) 85-proz. m-Chlorperbenzoesäure in 5 ml Methylenchlorid gelöst und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird zweimal mit NaSO₃-Lösung, viermal mit NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über NaSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 25 g

(2/30 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) chromatographiert. Es werden nacheinander eluiert: 25 mg eines 1:1 -Gemisches von 90 und 16, Spuren von 67, 30 mg ($R_F=0.2$) 107, die aus Methanol in farblosen Kristallen anfallen, und 10 mg 68.

Umsatz an 90: 72%; Ausbeute an 107: 89% bez. Umsatz;

Umsatz an 16: 50%.

Schmp. 215°C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe S. 82.

IR (KBr): 3050, 2950(C-H), 1740, 1715(C=O), 1650(C=C),
1435 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 230 \text{ nm}$ (5000).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_9$ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00
Gef. C 64.75 H 4.82

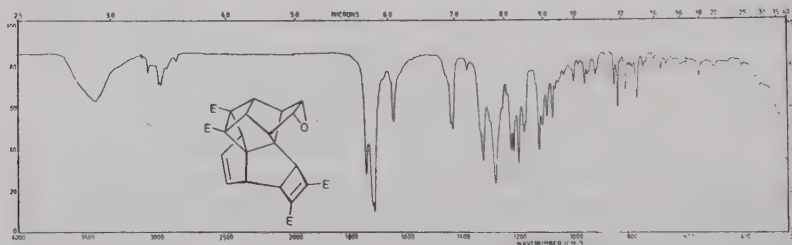


Abb. 99 IR-Spektrum von 107.

Direkte Belichtung von 68

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

770 mg 68 werden in einer Normag-Umwälzapparatur in 430 ml Acetonitril bei 17°C bestrahlt. Die Reaktion wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Der Umsatz soll ca. 70% betragen. Nach 90 min wird die Bestrahlung abgebrochen. Wegen der thermischen Empfindlichkeit von 111 müssen die folgenden Operationen unter 20°C ausgeführt werden. Das Acetonitril wird im

Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand an 200 g Kieselgel in einer Kühlmantelsäule (3/50 cm) mit Wasserkühlung ($T = 16^{\circ}\text{C}$) mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. R_F -Werte: 111 = 0.25, 109 = 0.15 und 68 = 0.1. Die einzelnen Fraktionen werden vom Lösungsmittel befreit und mit wenig Methanol versetzt. Es fallen 160 mg (21%, 28% bez. Umsatz) 111, 180 mg (23%, 32% bez. Umsatz) 109 und 200 mg (26%) 68 als farblose Kristalle an. Der Rest, vermutlich polymeres Material, bleibt auf der Säule zurück.

D,L-(1R*,5S*,11S*,14R*,16S*)-6-Oxa-decacyclo[9.8.0.0^{1,14}.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,19}.0^{5,7}.0^{8,19}.0^{15,17}.0^{16,18}]nonadeca-12-en-

2,10,16,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (109)

Schmp. 211°C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe S. 35.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 25 MHz; 70°C): $\delta = 171.5(\text{s}, 2 \text{ CO}), 170.1(\text{s}, \text{CO}), 169.8(\text{s}, \text{CO}), 135.0(\text{d}), 133.5(\text{d}), 61.1(\text{s}), 59.5(\text{s}), 55.9(\text{s}), 54.2(\text{d}), 53.1(\text{d}), 52.2(\text{q}, \text{OCH}_3), 51.5(\text{q}, 3 \text{ OCH}_3), 50.8(\text{d}), 50.5(\text{s}), 48.1(\text{d}), 46.8(\text{d}), 46.5(\text{d}), 45.7(\text{s}), 43.0(\text{d}), 41.1(\text{d}), 40.0(\text{d}), 24.5(\text{d}), 20.7(\text{s})$.

IR (KBr): 3000, 2950, 2900(C-H), 1710(C=O), 1435 cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/e = 480(25\%, \text{M}^+), 449(51\%, \text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}), 421(75\%, \text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3), 389(100\%, \text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}), 329(87\%)$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_9$ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00

Gef. C 64.72 H 4.95

Röntgenstrukturanalyse siehe S. 86.

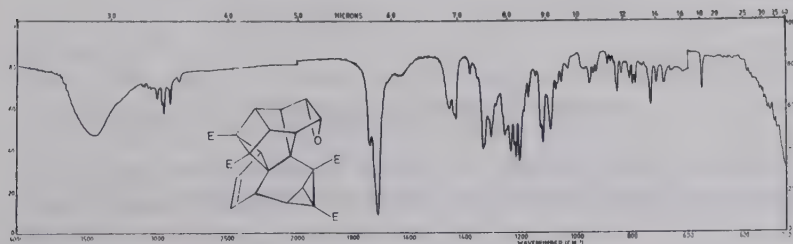


Abb. 100 IR-Spektrum von 109.

8-Oxa-(6 α ,7 α ,9 α ,10 β ,13 β ,14 α ,17 α ,18 α)-nonacyclo[11.6.0.0^{2,5}.
0^{3,19}.0 4,10.0^{6,11}.0^{7,9}.0^{12,8}.0^{14,17}]nonadeca-11,15-dien-

2,3,15,16-tetracarbonsäure-tetramethylester (111)

Schmp. > 225°C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 88.

¹³C-NMR-Daten siehe S. 88.

C₂₆H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00
Gef. C 64.86 H 5.31

Eingehende Charakterisierung als Isomeres 112

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 68

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280$ nm

300 mg 68 werden in 130 ml Aceton bei 0°C Außenkühlung 10 min bestrahlt. Laut ¹H-NMR-Kontrolle sind ca. 40% 111 entstanden. Zur Umwandlung von 111 in 112 wird nun die Photolyse-Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Mit R_F=0.25 werden 117 mg (39%, 67% bez. Umsatz) 112 und mit R_F=0.1 werden 125 mg (42%) 68 eluiert. Der Rest bleibt - vermutlich polymer - auf der Säule zurück.

Bei sonst gleichen Bestrahlungs- und Aufarbeitungsbedingungen werden nach 30 min Belichtungsdauer 126 mg (42%) 112 und Spuren von 68 erhalten.

D,L-(1R*,4S*,7S*,8R*,11S*,15R*)-9,16-Dioxa-undecacyclo[9.9.
0.0^{1,7}.0^{2,14}.0^{2,18}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{8,10}.0^{12,20}.0^{13,19}.0^{15,17}]ei-

cosan-3,4,12,20-tetracarbonsäure-tetramethylester (87)

100 mg (0.21 mmol) 109 und 200 mg (1.00 mmol) 85-proz. m-Chlorperbenzoesäure werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst

und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird DC-kontrolliert. In Benzol/Essigester (2:1) hat 109 $R_F=0.15$ und 87 $R_F=0.1$. 87 ist auf der DC-Folie nur durch Anschwärzen zu erkennen. Nach 48 h ist alles Ausgangsmaterial verschwunden. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Methylenchlorid verdünnt, mit NaSO_3^- , mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Dann wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 70 mg (67%) 87 fallen als farblose, blättchenförmige Kristalle aus. Der Rest, laut DC keine einheitliche Substanz, sondern hauptsächlich Polymere, befindet sich in der Mutterlauge.

Schmp. 244°C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe S. 87.

IR (KBr): $2950(\text{C-H})$, $1720(\text{C=O})$, 1435 cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (496.5) Ber. C 62.90 H 4.84
Gef. C 62.99 H 4.71

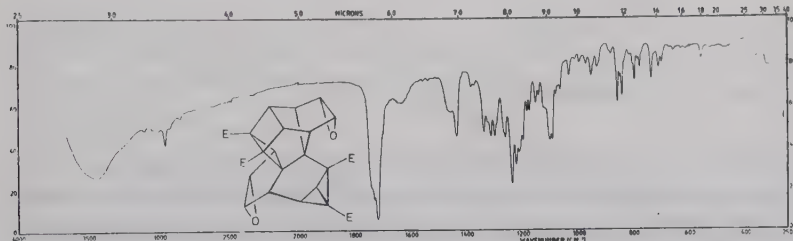


Abb. 101 IR-Spektrum von 87.

12-Oxa-(1 α , 2 β , 5 β , 6 α , 10 α , 11 β , 13 β , 14 α)-heptacyclo[8.7.2.0^{2,5}.0^{6,18}.0^{7,17}.0^{11,13}.0^{14,19}]nonadeca-3,8,15,18-tetraen-3,4,8,

16-tetracarbonsäure-tetramethylester (112)

300 mg 111 werden unter Stickstoff 2 h in 10 ml Methanol rückfließend erhitzt und dann sehr langsam auf 0°C abgekühlt.

Es fallen 290 mg (97%) 112 als farblose, stäbchenförmige Kristalle aus.

Schmp. 222°C

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 90.

¹³C-NMR-Daten siehe S. 90.

IR(KBr): 2950(C-H), 1745, 1715(C=O), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): λ(ε) = 228 nm (sh, 12500).

MS (70 eV): m/e = 480(16%, M⁺), 449(81%, M⁺ -CH₃O), 448(100%, M⁺ -CH₃OH), 389(73%), 361(50%), 329(50%).

C₂₆H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00
Gef. C 64.90 H 4.98

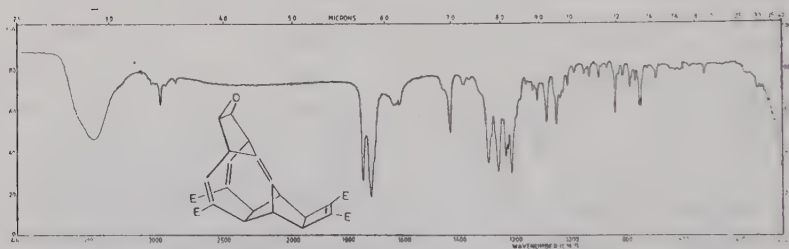


Abb. 102 IR-Spektrum von 112.

Versuch, Tetracyanethylen (TCNE) an 112 zu addieren.

20 mg (0.04 mmol) 112 und 20 mg (0.16 mmol) TCNE werden in 0.3 ml CDCl₃ im NMR-Röhrchen gelöst, und das Röhrchen abgeschmolzen. Nach einem Tag Stehen bei Raumtemperatur wird das Röhrchen zunächst 2h auf 60°C, dann 2 h auf 80°C erwärmt. In keiner Phase des Versuchs ist im ¹H-NMR-Spektrum eine Veränderung zu sehen. Beim Erwärmen auf 80°C tritt jedoch eine Schwarzfärbung der Lösung ein, die von den Zersetzungsprodukten des TCNE (DC-Vergleich) herrührt.

Belichtung von 112

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

100 mg 112 werden in 130 ml Acetonitril bei Raumtemperatur 2 h bestrahlt. Im ^1H -NMR-Spektrum ist keine Veränderung zu sehen, und im DC sieht man neben Ausgangsprodukt nur geringe Polymerenbildung. Dann wird unter gleichen Bedingungen 1 h in einem Gemisch von 130 ml Acetonitril/Aceton (1:1) bestrahlt. Im DC (Methylenchlorid/Aceton(3:1)) sind zwei neue Produkte mit $R_F=0.5$ und $R_F=0.3$ zu sehen, jedoch kein Ausgangsmaterial oder 111 ($R_F=0.65$). Auch im ^1H -NMR-Spektrum sieht man keine Signale von 111 oder 112. Der Bestrahlungsansatz wird vom Lösungsmittel befreit und an 14 g (1/30 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Aceton (3:1) chromatographiert. Die erste Fraktion, 30 mg Substanz, und die zweite Fraktion, 40 mg Substanz ergeben ziemlich komplizierte Hochfeld- ^1H -NMR-Spektren, die möglicherweise von Verbindungsgemischen herrühren können. Der größte Massenpeak der zweiten Fraktion erscheint im Massenspektrum bei 538.

Direkte Belichtung von 38

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

150 mg 38 werden in 60 ml Acetonitril 2 h bei 0°C Außenkühlung bestrahlt. Laut ^1H -NMR- und DC-Kontrolle entsteht nur ein Produkt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Zunächst werden 60 mg (40%, 60 bez. Umsatz) 89 ($R_F=0.4$), dann 50 mg (33%) 38 ($R_F=0.3$) eluiert. Der Rest, vermutlich polymeres Material, bleibt auf der Säule zurück. 89 ergibt aus wenig Methanol farblose Kristalle.

Syn-7-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien-2,3,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (89)

Schmp. 151°C

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 92.

IR (KBr): 2940, 2920(C-H), 1735, 1720(C=O), 1630, 1610(C=C), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\epsilon_{264 \text{ nm}} = 7100$

C₂₆H₂₄O₈ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17
Gef. C 67.02 H 4.95

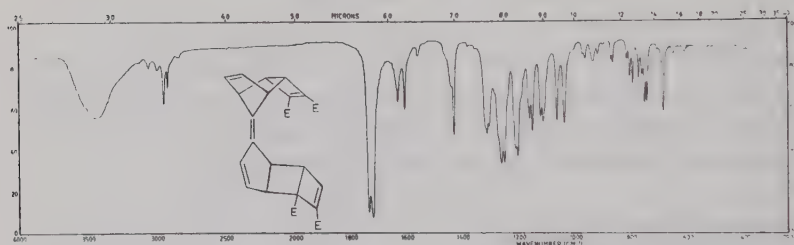


Abb. 103 IR-Spektrum von 89.

Direkte Belichtung von 37

Brenner: Hg-Hochdruck Hanovia G 79A (450 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

150 mg 37 werden in 200 ml Acetonitril 40 min bei -20°C Aus-senkühlung bestrahlt. Im UV-Spektrum ist eine Absorptions-zunahme bei $\lambda = 260 \text{ nm}$ zu sehen. Im DC ist in Benzol/Essig-ester (9:1) kein Produkt außer 37 und Polymeren zu sehen. Es wird dann noch 2 h länger bestrahlt. Im DC tritt nun ne-ben viel Polymeren ein neues Produkt auf $R_F=0.2$ in Benzol/Acetonitril (40:1) (37 hat einen $R_F=0.15$). Der Bestrahlungs-ansatz wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand an 22 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Acetonitril (40:1) chro-

matographiert. Zunächst werden ca. 10 mg Substanz eluiert, die aus Methanol keine Kristalle ergibt und die auch im Kühlschrank langsam polymerisiert. Ansonsten werden noch 15 mg (10%) 37 eluiert, der Rest, vermutlich polymeres Material, bleibt auf der Säule zurück.

Direkte Belichtung von 37 in Anwesenheit von ADM

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

322 mg (1.0 mmol) 37 und 1.42 g (10 mmol) ADM werden in 130 ml Acetonitril 2 h bestrahlt. Die Reaktion wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch verfolgt. Ausser Polymeren ist kein Produkt zu sehen. Nach ca. 70% Umsatz ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) wird die Reaktion abgebrochen.

Direkte Belichtung von 77

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

90 mg 77 werden in 60 ml Acetonitril bei 0°C Außenkühlung 1 h bestrahlt. DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ergeben, daß neben Polymeren kein neues Produkt entsteht.

Direkte Belichtung von 75

Brenner: Hg-Niederdruck Hanau Typ 2346 (28W)

Filter: Vycor $\lambda = 254 \text{ nm}$

200 mg 75 werden in 220 ml Acetonitril bei 0°C Außenkühlung 30 min bestrahlt. Im UV-Spektrum ist eine Absorptionszunahme zu beobachten. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand an 25 g (2/30 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Mit $R_F=0.5$ werden Spuren einer gelben Substanz eluiert. Mit $R_F=0.3-0.15$ ein Substanzgemisch (ca. 150 mg) aus dem nach Zugabe von wenigen Tropfen Methanol 80 mg 75 auskristallisieren. Die restlichen Substanzen in der Mutterlauge wie auch die gelbe Substanz polymerisieren langsam und lassen sich auch nicht nach mehrfachem, verlust-

reichem chromatographischen Reinigen aus Methanol kristallisieren.

Direkte Belichtung von 74

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280 \text{ nm}$

200 mg 74 werden in 150 ml Acetonitril gelöst und bei 0°C Außenkühlung 2 h bestrahlt. Die anfänglich klare Lösung wird milchig trüb, es bildet sich ein weißer Niederschlag. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes ist nur eine Linienverbreiterung der Signale von 74 festzustellen. Im DC (Benzol/Essigester (3:1) sind neben Ausgangsverbindung ($R_F=0.4$) und Startfleck bei $R_F=0.25$ und $R_F=0.05$ zwei neue Flecken zu sehen. Chromatographie an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit 300 ml Benzol/Essigester (3:1) und anschließend 200 ml Methylenchlorid/Ether (3:1) erbringt 70 mg (35%) 74, 15 mg einer Fraktion mit $R_F=0.25$ und 50 mg einer Fraktion mit $R_F=0.05$. Beide Fraktionen bilden beim Einengen der Lösungsmittel nicht filtrierbare Suspensionen. Die vollständig eingedampften Fraktionen lassen sich nicht aus Methanol umkristallisieren, da sich auch nach mehrstündigem Kochen in hochverdünnter Lösung nicht alles löst und sich nach dem Abkühlen wieder die milchige, nicht filtrierbare Suspension bildet. Da die 250 MHz- ^1H -NMR-Spektren, das DC-Laufverhalten und die Löslichkeit Isomere von 74 in den neuen Fraktionen ausschließen, wird auf die weitere Analyse der Gemische verzichtet.

Thermolyse von 37

60 mg 37 werden, in 0.4 ml C_6D_6 gelöst, im NMR-Röhrchen abgeschmolzen und bei $80^{\circ}C$ gehalten. Die Signale von 37 nehmen mit einer Halbwertszeit von ca. 5 h ab, ohne daß im 60 MHz- 1H -NMR-Spektrum neue Signale sichtbar werden. Es wird noch 2.5 h auf $120^{\circ}C$ erhitzt, bis 37 verschwunden ist. Das 180 MHz- 1H -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Produkten (mindestens fünf).

D,L-(1R^x,7R^x,8R^x)-Hexacyclo[5.5.0.0^{1,3}.0^{2,5}.0^{4,6}.0^{8,11}]deca-9-en-12-spiro-3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-2,5,10,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (143)

Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280$ nm

160 mg 40 werden in 80 ml Acetonitril bei $0^{\circ}C$ Außenkühlung bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 1 h ist kein Ausgangsmaterial mehr zu sehen. Die Bestrahlung wird abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt, und der Rückstand an 45 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Als erste Fraktion ($R_F = 0.35$) werden 10 mg (6%) 40 eluiert. Als zweite und letzte Fraktion ($R_F = 0.25$) werden 120 mg (75%) 143 erhalten, die bei Zugabe von wenigen Tropfen Methanol als farblose Kristalle ausfallen.

Schmp. $165^{\circ}C$

1H -NMR-Spektrum siehe S. 106.

IR (KBr): 3070, 2950(C-H), 1740, 1730, 1715(C=O), 1610(C=C), 1435 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 221\text{ nm} (9500)$

$C_{26}H_{24}O_8$ (464.5)	Ber. C 67.24	H 5.17
	Gef. C 67.10	H 5.39

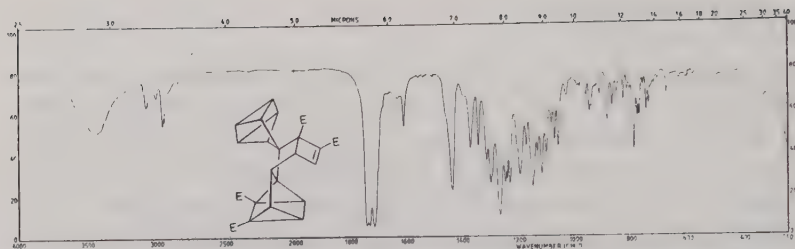


Abb. 104 IR-Spektrum von 143.

Thermolyse von 143

In einer Glasampulle werden 220 mg 143 in 5 ml Benzol gelöst. Die abgeschmolzene Ampulle wird 9 h bei 110°C gehalten. Die Ampulle wird geöffnet, das Lösungsmittel entfernt, und der Rückstand an 35 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Nacheinander werden 144 ($R_F=0.4$), 40 ($R_F=0.35$) und 143 ($R_F=0.25$) eluiert. Eine Zwischenfraktion, die ca 100 mg 144 und 40 enthält, wird an 25 g (2/20 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) nachchromatographiert. Nach Zugabe von wenigen Tropfen Methanol zu den Rückständen der einzelnen Fraktionen fallen 100 mg (45%; 50% bez. Umsatz) 144, 70 mg (32%; 35% bez. Umsatz) 40 und 20 mg (9%) 143 als farblose Kristalle an.

Hexacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{6,10}.0^{9,12}]dodeca-4-en-7-spiro-3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-4,5,8,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (144)

Schmp. 135°C

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 107 und 108.

¹³C-NMR (CDCl₃; 90.5 MHz): δ = 171.7(CO), 170.5(CO), 166.1(CO), 163.6(CO), 143.8, 136.6, 72.9, 70.5, 68.1, 67.2, 53.2, 52.9, 52.1(OCH₃), 51.9(2 OCH₃), 51.6(OCH₃), 48.4, 45.4, 41.7, 40.7, 25.4, 23.8, 16.9(2x), 15.3, 14.7.

IR (KBr): 3000, 2940(C-H), 1730(C=O), 1590(C=C), 1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 245 \text{ nm} (3900)$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17

Gef. C 66.99 H 4.99

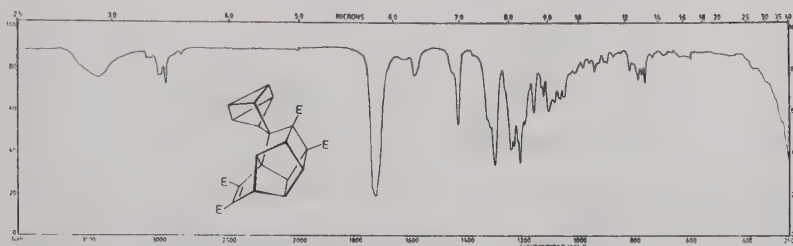


Abb. 105 IR-Spektrum von 144.

D,L-(1R^x,3S^x,7R^x,10S^x)-Octacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.0^{3,6}.0^{11,18}.0^{12,17}]octadeca-4,8,14-trien-3,4,11,18-tetra-
carbonsäure-tetramethylester (85)

40 mg 16 werden, in 0.3 ml C_6D_6 gelöst, im NMR-Röhrchen abgeschmolzen und 20 h bei 120°C gehalten. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es werden 37 mg (93%) 85 als farblose Kristalle erhalten.

Schmp. 173°C

^1H -NMR-Spektrum siehe S. 111.

^{13}C -NMR-Daten siehe S. 111.

IR (KBr): 3060, 3000, 2950(C-H), 1730(C=O), 1435 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): nur Endabsorption $\epsilon_{230 \text{ nm}} = 3200$

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17

Gef. C 67.13 H 5.04

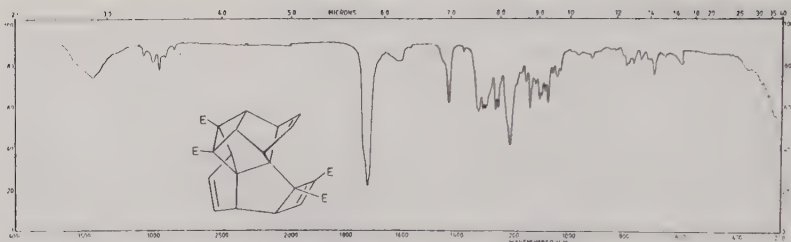


Abb. 106 IR-Spektrum von 85.

Epoxidierung von 85

120 mg (0,26 mmol) 85 und 160 mg (0,79 mmol) 85-proz. m-Chlorperbenzoesäure werden in 5 ml Na₂HPO₄-gepuffertem Methylenchlorid 13 h gerührt. Dann wird nacheinander mit NaSO₃-, NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und 150 mg Rohprodukt erhalten. Dieser Rückstand - im DC sind mindestens 5 Produkte und Polymere zu sehen - wird an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatografiert. Mit R_F=0,35 werden zunächst 15 mg (13%) 85 eluiert, dann ein Produktgemisch mit R_F~0,3 und schließlich eine Fraktion mit R_F=0,2 aus der nach Zugabe von Methanol 20 mg (16%) 151 als farblose Kristalle ausfallen. Insgesamt werden nur 50 mg an Substanz von der Säule eluiert, der Rest, vermutlich polymere Zerstörungsprodukte, bleibt auf der Säule zurück.

D,L-(1R^x,5S^x,11S^x,14R^x,18S^x)-Nonacyclo[9.8.0.0^{1,14}.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,19}.0^{5,7}.0^{8,19}.0^{15,18}]nonadeca-12,16-dien-2,10,17,

18-tetracarbonsäure-tetramethylester (151)

Schmp. 188°C

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 112.

IR (KBr): 2950(C-H), 1730(C=O), 1620(C=C), 1440 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): nur Endabsorption ε_{230 nm} = 2900

$C_{26}H_{24}O_9$ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00
Gef. C 64.82 H 4.95

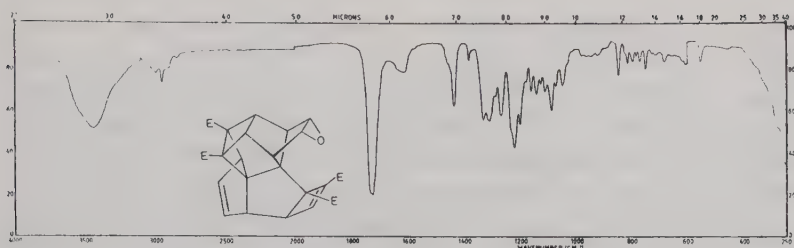


Abb. 107 IR-Spektrum von 151.

Thermolyse von 68

200 mg 68 werden in 4 ml Toluol im Glasrohr abgeschmolzen und 24 h bei 160°C gehalten. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Zunächst werden 125 mg (64%) 151 ($R_F=0.2$), dann 45 mg (23%) 68 ($R_F=0.1$) eluiert und aus Methanol umkristallisiert. Der Rest, vermutlich polymeres Material, bleibt auf der Säule zurück.

Thermolyse von 67

60 mg 67 werden in 0.4 ml C_6D_6 im NMR-Röhrchen abgeschmolzen und 6 h bei 110°C gehalten. Das 1H -NMR-Spektrum bleibt unverändert. Dann wird 22 h die Temperatur bei 130°C gehalten, bis alles Ausgangsmaterial verschwunden ist. Laut DC (Benzol/Essigester 2:1, Methylenchlorid/Ether 3:1) entsteht eine Vielzahl von Produkten, die langsamer laufen. Ein Großteil der Substanzen bleibt am Startfleck zurück.

Thermolyse von 70

60 mg 70 werden in 0.5 ml Tetrachlorethylen (über basischem Al_2O_3 gereinigt) 5 h bei 210°C gehalten. Dann wird das Lösungsmittel entfernt. Laut 1H -NMR-Spektrum und DC (Methylenchlorid/Ether 3:1 und Methylenchlorid/Aceton 3:1) entsteht

kein definiertes Produkt. Aus Methanol erhält man 30 mg (50%) 70 kristallin zurück.

Thermolyse von 16 bei 170°C

500 mg 16 werden in 5 ml Toluol in einem Glasrohr abgeschmolzen und 22 h bei 170°C gehalten. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 60 g (2/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. 163 ($R_F=0.26$), 85 ($R_F=0.22$) und 91 ($R_F=0.18$) werden nicht sauber voneinander getrennt eluiert. Das Eluat ist tiefgelb. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol lassen sich nacheinander 120 mg (24%) 163, 230 mg (46%) 91 und 80 mg (16%) 85 als farblose Kristalle ausfällen.

Thermolyse von 91

50 mg 91 werden in 0.4 ml Toluol im Glasröhrchen abgeschmolzen und 9 h bei 175°C gehalten. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und 5 ml Methanol zum Rückstand gegeben. 17 mg (34%) 163 fallen aus. Aus der Mutterlauge lassen sich nach Einengen noch 28 mg (56%) 91 kristallin erhalten.

D,L-(1R^x,7R^x,10S^x)-Heptacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.0^{11,18}.0^{12,17}]octadeca-3,5,8,14-tetraen-3,4,11,18-tetracarbonsäure-
tetramethylester (91)

Schmp. 185°C

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 121.

IR (KBr): 2950(C-H), 1730(C=O), 1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 268 \text{ nm (7500)}$.

C ₂₆ H ₂₄ O ₈ (464.5)	Ber. C	67.24	H	5.17
	Gef. C	67.00	H	5.24

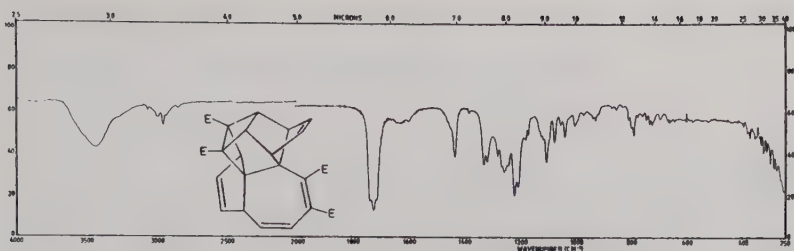


Abb. 108 IR-Spektrum von 91.

D,L-(1R^x,6S^x)-Hexacyclo[10.5.1.0^{1,14}.0^{6,17}.0^{11,13}]octadeca-
2,4,7,9,15-pentaen-2,3,10,16-tetracarbonsäure-tetramethyl-
ester (163)

Schmp. 240°C (Subl.)

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 122.

¹³C-NMR-Daten siehe S. 123.

IR (KBr): 2950(C-H), 1720, 1700(C=O), 1610(C=C), 1435 cm⁻¹..

UV (Acetonitril): λ_{max}(ε) = 256 nm (8600).

C₂₆H₂₄O₈ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17
 Gef. C 67.16 H 5.19

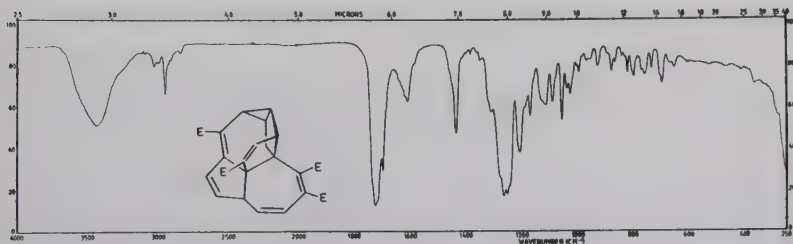


Abb. 109 IR-Spektrum von 163.

Syn-9,9'-bi((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3-enyl-
iden)-3,4,3',4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (171)

92.5 mg (0.20 mmol) 38 werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst und über 9 mg Palladium auf Calciumcarbonat (10% Pd) bei Raumtemperatur hydriert. Laut Hydrierkurve wird nach 20 min kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Die verbrauchte Menge beträgt 8 ml. Die Lösung wird mehrfach filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 83 mg (89%) 171 in farblosen, nadelförmigen Kristallen.

Schmp. 170°C

¹H-NMR (CDCl₃; 180 MHz): δ = 3.77(s, 4 OCH₃), 2.69(m, 1,6, 1',6'-H), 2.63(s, 2,5,2',5'-H), 1.6(m, 4H), 1.2(m, 4H);
Abb. 58, S. 128.

IR (KBr): 2960, 2860(C-H), 1740, 1700(C=O), 1620(C=C),
1440 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 228 nm (15 000)

MS (70 eV): m/e = 468(36%, M⁺), 437(74%, M⁺ - CH₃O), 436(100%,
M⁺ - CH₃OH), 376(70%).

C₂₆H₂₈O₈ (468.5) Ber. C 66.67 H 5.98

Gef. C 66.60 H 6.04

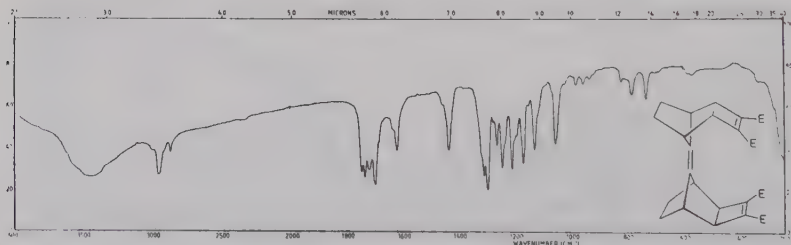


Abb. 110 IR-Spektrum von 171.

Belichtung von 171.

Brenner: Hg-Niederdruck Hanau Typ 2346 (28 W)

Filter: Vycor

$\lambda = 254 \text{ nm}$

60 mg 171 werden in 70 ml Acetonitril 40 min bei einer Aus-senkühlung von -10°C bestrahlt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Außer 20 mg (33%) Ausgangsmaterial kann keine einheitliche Substanz gefunden werden.

Versuche ADM an 16 zu addieren.

464 mg (1.0 mmol) 16, 170 mg (1.2 mmol) ADM und 100 mg (0.01 mmol) frisch hergestelltes (174) $\text{H}_2\text{Ru}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ und 5 ml absol. Benzol werden in einer mit Argon gesättigten Glasampulle abgeschmolzen und 3 d bei 105°C gehalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand an 100 g (3/50 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Nacheinander werden folgende Fraktionen eluiert: Mit $R_F=0.35$ 380 mg (84%) 85, mit $R_F=0.3$ 80 mg Benzolhexacarbonsäurehexamethylester, mit $R_F=0.25$ 60 mg eines Gemisches unbekannter Verbindungen, die im ^1H -NMR-Spektrum nur Estersignale aufweisen, und mit $R_F=0.15$ ein Substanzgemisch, aus dem nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol 15 mg (2.5%) nur noch leicht verunreinigtes 178 erhalten werden.

Weitere Ansätze:

1 mmol 16, 2 mmol ADM, 0.07 mmol Katalysator 20 h bei 90°C ergeben 16 und ADM zurück und 1% 178.

1 mmol 16, 15 mmol ADM, 0.1 mmol Katalysator 20 h bei 90°C ergeben 16, ADM, Benzolhexacarbonsäurehexamethylester und kein 178.

11-((1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-
(1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,10 β)-tetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]unde-
ca-3,8-dien-3,4,8,9,3',4'-hexacarbonsäure-hexamethylester (178)

Substanz ist leicht mit einer Verbindung unbekannter Struktur verunreinigt, von der sie weder durch Chromatographie, noch durch fraktionierte Kristallisation vollständig befreit werden kann.

Schmp. 173°C

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.17(m, 7',8'-H), 3.77(s, 4 OCH₃), 3.73(s, 2 OCH₃), 3.07(m, 1',6'-H), 3.00(s, 2H), 2.70(m, 4H), 2.48(s, 2H); Abb. 59, S. 131.

IR (KBr): 3000, 2950(C-H), 1740, 1710(C=O), 1630(C=C), 1435 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{230 \text{ nm}}$ = 14 000

C₃₂H₃₀O₁₂ (606.6) Ber. C 63.36 H 4.99
 Gef. C 62.24 H 5.07

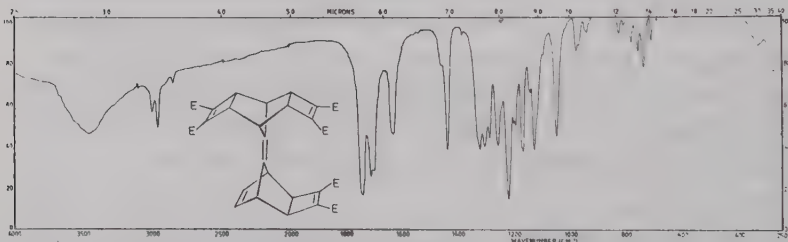


Abb. 111 IR-Spektrum von 178.

Darstellung von 148.

1.7 g (5.28 mmol) 37, 1.16 g (5.72 mmol) 85-proz. m-Chlorperbenzoesäure und 1 g Na₂HPO₄ werden mit 60 ml Methylenchlorid versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt, zweimal mit wäßriger Na₂SO₃-, dreimal mit NaHCO₃-Lösung, zweimal mit

Wasser gewaschen und schließlich über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird auf ca. 30 ml eingengt. Diese Lösung wird dann mit 200 mg $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ (95a) versetzt und bei Raumtemperatur ca. 2 h ($^1\text{H-NMR-Kontrolle}$) gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester, zunächst 1 l im Verhältnis (9:1), dann (3:1), chromatographiert. Nach dem tiefroten Katalysator werden 1.5 g (84%) 148 eluiert und aus Methanol umkristallisiert.

R_F -Werte in Benzol/Essigester (3:1):

148 0.3, 147 0.25, 37 0.45

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-spiro-2'-oxiran-3'spiro-9''-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3';4''-dicarbonsäure-dimethylester (147)

Schmp. 127°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 90 MHz): δ = 6.43(m, 7';8''-H), 3.70(s, 2 OCH_3), 2.80(m, 1';6''-H), 2.75(s, 2';5''-H), 1.85(m, 2H), 1.47(m, 2H), 0.82(m, 2H); Abb. 60, S. 135.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 60 MHz): δ = 6.28(m, 7';8''-H), 3.33(s, 2 OCH_3), 2.77(m, 1';6''-H), 2.48(s, 2';5''-H), 1.8-1.2(m, 4H), 0.9-0.6(m, 2H).

IR (KBr): 2980(C-H), 1730, 1710(C=O), 1630(C=C), 1430 cm^{-1} .

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 265 \text{ nm}$ (1500)

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (338.4) Ber. C 71.00 H 5.36
Gef. C 71.03 H 5.24

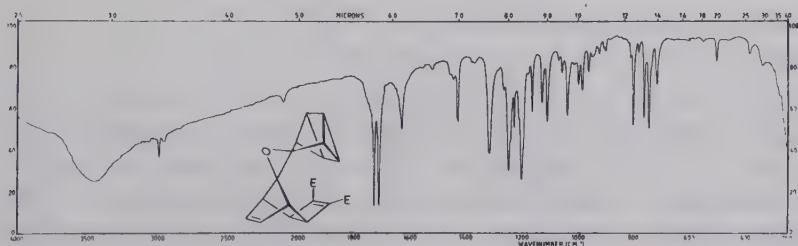


Abb. 112 IR-Spektrum von 147.

(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-spiro-2'-oxiran-3'-spiro-7''-bicyclo[2.2.1]hepta-3,4-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (148)

Schmp. 123°C

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.55(m, 2';3''-H), 6.35(m, 7,8-, 5';6''-H), 3.82(s, 2 OCH₃), 3.15(m, 1';4''-H), 2.65(m, 1,6-H), 2.60(s, 2,5-H); Abb. 61, S. 137.

¹H-NMR (C₆D₆; 60 MHz): δ = 6.73(m, 2H), 6.48(m, 2H), 6.12(m, 2H), 3.47(s, 2 OCH₃), 3.12(m, 1';4''-H), 2.58(m, 1,6-H), 2.30(s, 2,5-H).

IR (KBr): 3000, 2950(C-H), 1740(C=O), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 265 nm (1600).

C₂₀H₁₈O₅ (338.4) Ber. C 71.00 H 5.36
Gef. C 70.98 H 5.09

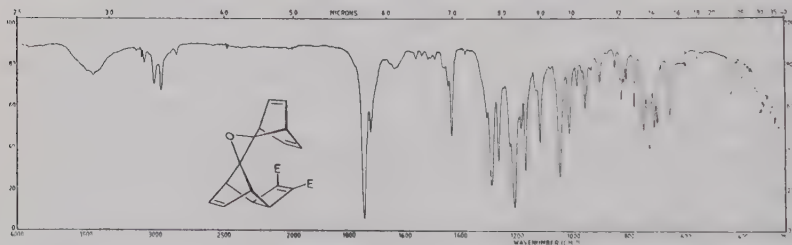


Abb. 113 IR-Spektrum von 148.

Belichtung von 148

Brennier: Hg-Hochdruck Hanau TQ 718 (500 W)

Filter: Pyrex $\lambda > 280$ nm

1.0 g 148 werden in 800 ml Acetonitril in einer Normag-Umwälzapparatur bei einer Temperatur von 17°C 2 h bestrahlt (¹H-NMR-Kontrolle). Danach muß die Lösung bei möglichst tiefer Temperatur, jedoch immer unter 20°C gehalten werden. Das Lösungsmittel wird bei 15°C Badtemperatur im Rotations-

verdampfer entfernt. Nach Zugabe von wenigen Tropfen Methanol fallen aus dem Rückstand 980 mg (98%) 149a in farblosen Kristallen aus.

3-Oxa-octacyclo[11.4.0.0^{2,4}.0^{2,15}.0^{4,8}.0^{5,10}.0^{9,12}.0^{11,14}]-
heptadeca-6,16-dien-11,12-dicarbonsäure-dimethylester (149a)

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.18(m, 6,7,16,17-H), 3.67(s, 2 OCH₃), 2.87(m, 1,5,8,15-H), 2.78(s, 9,10,13,14-H);
 Abb. 62, S. 138.

Eingehende Charakterisierung als Isomeres 150a.

3-Oxa-hexacyclo[7.6.2.0^{2,4}.0^{2,13}.0^{4,8}.0^{4,10}]heptadeca-6,11,
14,16-tetraen-11,17-dicarbonsäure-dimethylester (150a)

30 mg 149a werden in 0.3 ml CDCl₃ gelöst und 10 h bei 40°C gehalten. Laut ¹H-NMR-Spektrum ist dann die Isomerisierung beendet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit vier Tropfen Methanol versetzt. Es fallen 30 mg (100%) 150a als farblose, zylinderförmige Kristalle an.

Schmp. 160°C

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.57(m, 12,16-H), 6.32(m, 6,7-H), 6.03(m, 14,15-H), 3.60(s, 2 OCH₃), 3.27(m, 1,13-H), 3.20(s, 9,10-H), 2.67(m, 5,8-H); Abb. 63, S. 138.

IR (KBr): 2950(C-H), 1720(C=O), 1620, 1540(C=C), 1430 cm⁻¹.

UV (Acetonitril): λ_{230 nm} = 8000.

C₂₀H₁₈O₅ (338.4) Ber. C 71.00 H 5.36
 Gef. C 70.81 H 5.13

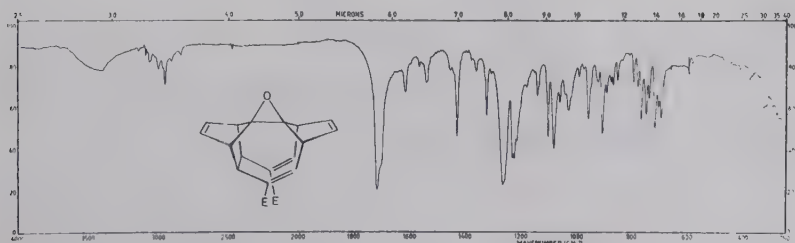


Abb. 114 IR-Spektrum von 150a.

3-Oxa-octacyclo [11.4.0.0^{2,4}.0^{2,15}.0^{4,8}.0^{5,10}.0^{9,12}.0^{11,14}]-
heptadeca-6,16-dien-11,12-dimethanol (149b)

500 mg (13.2 mmol) LiAlH_4 werden in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf ca. -10°C gekühlt. Eine vorher eisgekühlte Suspension von 1.0 g (3.0 mmol) 149a in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird über 10 min unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Dann wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Hydrolyse wird soviel gesättigte wäßrige Na_2SO_4 -Lösung (ca. 1 ml) unter Eiskühlung und Rühren langsam zugetropft, bis der graue Niederschlag weiß wird. Danach wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und dreimal gut mit je 20 ml Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 680 mg (81%) 149b in farblosen Kristallen.

Schmp. 203°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 90 MHz): $\delta = 6.12(\text{m}, 6,7,16,17\text{-H})$, $3.60(\text{s}, 2 \text{ CH}_2\text{OH})$, $2.93(\text{m}, \text{OH})$, $2.73(\text{m}, 1,5,8,15\text{-H})$, $2.17(\text{s}, 9,10,13,14\text{-H})$; Abb. 64, S. 141.

IR (KBr): $3400(\text{O-H})$, 3060 , 2940 , $2920(\text{C-H})$, 1030 , $1000(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43
 Gef. C 76.59 H 6.46

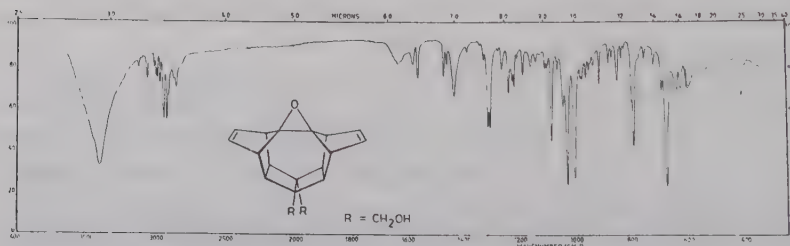


Abb. 115 IR-Spektrum von 149b.

3-Oxa-octacyclo[11.4.0.0^{2,4}.0^{2,15}.0^{4,8}.0^{5,10}.0^{9,12}.0^{11,14}]-
heptadeca-6,16-dien-11,12-dimethanol-dimethansulfonat (149c)

1.5 g (5.3 mmol) 149b werden in 70 ml Methylenchlorid (über basischem Al_2O_3 getrocknet) bei -5°C unter Stickstoff gerührt, mit 2.1 ml (15.1 mmol) absol. Triethylamin und im Zeitraum von 15 min mit 1.1 ml (14.2 mmol) dest. Methansulfonsäurechlorid (in 5 ml Methylenchlorid gelöst) versetzt. Nach 10 min ist laut DC-Kontrolle (Methylenchlorid/Ether (3:1): R_F (149b) = 0.15, R_F (149c) = 0.45) alles Ausgangsmaterial verbraucht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (3:1) chromatographiert. Aus der einzigen eluierten Fraktion erhält man nach Zugabe von 5 ml Essigester zum Rückstand 2.2 g (94%) 149c in farblosen, stäbchenförmigen Kristallen.

Schmp. $> 140^\circ\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 90 MHz): δ = 6.12(m, 6,7,16,17-H), 4.25(s, 2 CH_2OMs), 3.02(s, 2 SO_2CH_3), 2.80 (m, 1,5,8,15-H), 2.21 (s, 9,10,13,14-H); Abb. 65, S. 143.

IR (KBr): 2930(C-H), 1360, 1330, 1180(S=O) cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_2$ (438.5) Ber. C 54.78 H 5.06 S 14.62
 Gef. C 54.64 H 5.07 S 14.41

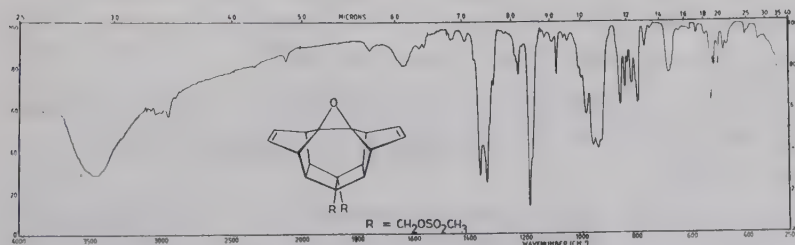


Abb. 116 IR-Spektrum von 149c.

Reduktion von 149c mit Lithiumtriethylborhydrid (Super-Hydrid)

440 mg (1.0 mmol) 149c werden in 5 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst, unter Stickstoff mit 5 ml (5.0 mmol) einer 1 M -Lösung von Super-Hydrid in Tetrahydrofuran versetzt und zunächst 30 min bei 0°C, dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird bei Eiskühlung mit wenigen Tropfen Wasser gequentscht (starke Wasserstoffentwicklung!) und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, dann in 80 ml Benzol aufgenommen und viermal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Zwei Fraktionen werden eluiert: Mit R_F=0.55 120 mg (48%) 149d und mit R_F=0.35 150 mg (44%) 191p. Beide Verbindungen kristallisieren aus Methanol.

11,12-Dimethyl-3-oxa-octacyclo[11.4.0.0^{2,4}.0^{2,15}.0^{4,8}.0^{5,10}.0^{9,12}.0^{11,14}]heptadeca-6,16-dien (149d)

Schmp. 179°C (Subl.)

¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 6.05(m, 6,7,16,17-H), 2.72(m, 1,4,5,15-H), 1.84(s, 9,10,13,14-H), 1.05(s, 2 CH₃).

¹H-NMR (C₆D₆; 90 MHz): δ = 5.90(m, 6,7,16,17-H), 2.55(m, 1,4,5,15-H), 1.62(s, 9,10,13,14-H), 0.87(s, 2 CH₃); Abb. 66, S. 146.

IR (KBr): 3060, 2980, 2940, 2850 (C-H) cm⁻¹.

MS (70 eV): m/e = 249(5%, M⁺ -H), 235(16%, M⁺ -CH₃), 217(11%, M⁺ -CH₃OH₂), 207(27%, M⁺ -CH₃CO), 192(29%), 116(61%), 115(100%).

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25
 Gef. C 86.14 H 7.10

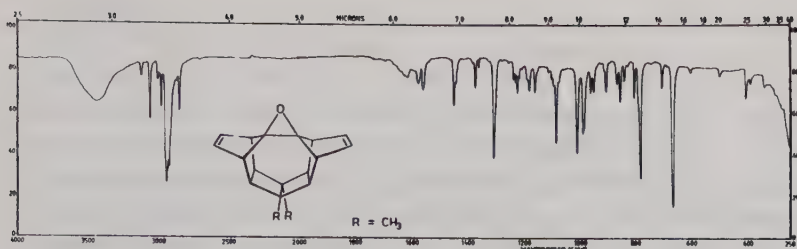


Abb. 117 IR-Spektrum von 149d.

13-Methyl-3-oxa-octacyclo[12.4.0.0^{2,4}.0^{2,16}.0^{4,8}.0^{5,10}.0^{9,13}.0^{11,15}]octadeca-6,17-dien-11-ol-methansulfonat (191p)

Schmp. 174°C

¹H-NMR-Spektrum siehe S. 147.

IR (KBr): 3050, 2980, 2960, 2920, 2870(C-H), 1345, 1170(S=O)
cm⁻¹.

C₁₉H₂₀O₄S (344.4) Ber. C 66.26 H 5.85 S 9.31
Gef. C 66.22 H 5.73 S 9.28

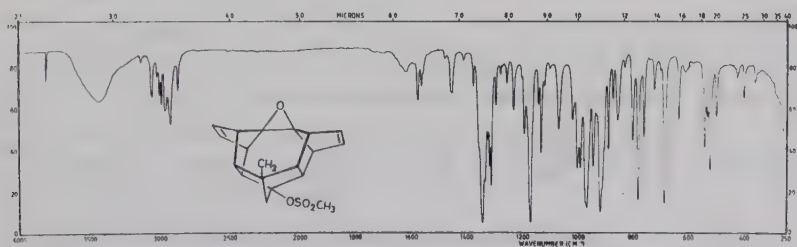


Abb. 118 IR-Spektrum von 191p.

Säurekatalysierte Epoxid-Öffnung in 149d.

90 mg (0.3 mmol) 149d werden in 6 ml Aceton/Wasser (5:1) gelöst und mit 0.1 ml (0.2 mmol) verd. H₂SO₄ bei Raumtemperatur gerührt. Laut DC-Kontrolle (Methylenchlorid/Ether (3:1)) entstehen nach ca. 15 min neben Polymeren zwei lang-

samer laufende Produkte ($R_F=0.25$ und 0.15). Nach 30 min (im DC ist noch Ausgangsmaterial zu sehen) wird die Lösung zur Neutralisierung mit einer Spatelspitze NaHCO_3 versetzt und mit 10 ml Aceton/Wasser (1:1) verdünnt. Dann wird fünfmal mit je 5 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird ohne vorheriges Trocknen im Vakuum eingeeengt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes läßt nur die Signale von 195 erkennen. Der Rückstand wird an 10 g (1/20 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (3:1) chromatographiert. Nach Spuren von Ausgangsprodukt werden 60 mg (62%) 195 ($R_F=0.15$) eluiert und aus Methanol umkristallisiert. Das zweite während der Reaktion im DC erkennbare Produkt ($R_F=0.25$) wird nach der Säulenchromatographie nicht mehr gefunden. Stattdessen werden noch ca. 10 mg einer Substanz eluiert, die vorher im DC nicht zu sehen war, und die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (2 Methylsignale, breite Multipletts der Gerüstprotonen) eine unsymmetrische Struktur aufweist.

D,L-(1R^x,14R^x)-9,10-Dimethyl-heptacyclo[9.5.0.0^{1,13}.0^{2,6}.0^{3,8}.0^{7,10}.0^{9,12}]hexadeca-4,15-dien-2,14-diol (195)

Schmp. 180°C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe S. 150.

IR (KBr): 3360, 3250(O-H), 2940, 2880(C-H) cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51

Gef. C 80.50 H 7.54

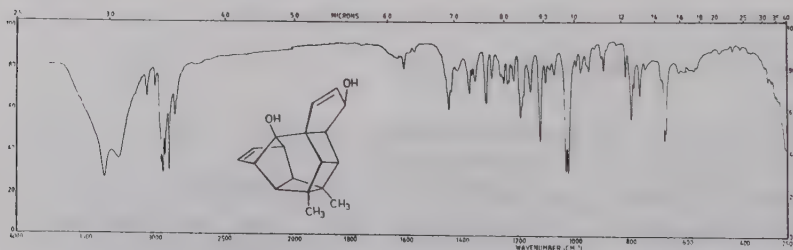


Abb. 119 IR-Spektrum von 195.

5 LITERATUR

- 1) R.B.Woodward und R.Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- 2) J.H.Hartenstein, Dissertation, Universität Freiburg, 1963.
- 3) C.W.Jefford, J.Mareda, J.-C.E.Gehret, T.Kabengele, W.D.Graham und U.Burger, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2585 (1976), und dort zitierte Literatur.
- 4) S.J.Cristol und R.L.Snell, *ibid.* 80, 1950 (1958).
- 5) a) Übersicht: W.Eberbach, M.Perroud-Argüelles, H.Achenbach, E.Druckrey und H.Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 54, 2579 (1971);
b) R.K.Bansal, A.W.McCulloch, P.W.Rasmussen und A.G.McInnes, *Can. J. Chem.* 53, 138 (1975);
c) H.Prinzbach und H.Babsch, *Angew. Chem.* 87, 772 (1975).
- 6) a) Übersicht: H.Prinzbach, G.Kaupp, R.Fuchs, M.Joyeux, R.Kitzing und J.Markert, *Chem. Ber.* 106, 3824 (1973);
b) H.Prinzbach und H.Babsch, *Heterocycles* 11, 113 (1978).
- 7) a) H.Prinzbach, W.Eberbach, H.Hagemann und G.Philipposian, *Chem. Ber.* 107, 1957 (1974);
b) H.Prinzbach, H.Fritz, H.Hagemann, D.Hunkler, S.Kagabu und G.Philipposian, *ibid.* 107, 1971 (1974);
c) H.Prinzbach und H.-G.Schmidt, *ibid.* 107, 1988 (1974).
- 8) G.Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 844.
- 9) a) P.Bischof, E.Heilbronner, H.Prinzbach und H.D.Martin, *Helv. Chim. Acta* 54, 1072 (1971);
b) M.J.Goldstein, S.Natowsky, E.Heilbronner und V.Hornung, *ibid.* 56, 294 (1973);
c) E.Heilbronner und A.Schmelzer, *ibid.* 58, 936 (1975);
d) G.Bieri, E.Heilbronner, T.Kobayashi, A.Schmelzer, M.J.Goldstein, R.S.Leight und M.S.Lipton, *ibid.* 59, 2657 (1976).
- 10) H.Prinzbach, S.Kagabu und H.Fritz, *Angew. Chem.* 86, 522 (1974).
- 11) a) Übersicht: G.Sedelmeier, Dissertation, Universität Freiburg 1979;
b) G.Sedelmeier, H.Prinzbach und H.D.Martin, *Chimia* 33, 329 (1979).

- 12) a) H.Prinzbach und M.Klaus, Angew. Chem. 81, 289 (1969);
b) M.Klaus und H.Prinzbach, *ibid.* 83, 292 (1971).
- 13) a) Übersicht: H.Prinzbach, "Homobenzenoid Transition States in $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisation Reactions", ISNA III, San Francisco 1977;
b) H.Prinzbach, *Chimia* 33, 332 (1979).
- 14) H.Prinzbach und D.Hunkler, Chem. Ber. 106, 1804 (1973).
- 15) H.Sauter, H.-G.Hörster und H.Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1106 (1973).
- 16) H.Prinzbach und H.Sauter, Tetrahedron Lett. 1974, 3049, und dort zitierte Literatur.
- 17) H.Sauter, Dissertation, Universität Freiburg 1973, S. 205.
- 18) a) P.R.Story und S.R.Fahrenholtz, J. Am. Chem. Soc. 86, 1270 (1964);
b) P.R.Story und S.R.Fahrenholtz, *ibid.* 87, 1623 (1965);
c) D.M.Lemal, R.A.Lovald und R.W.Harrington, Tetrahedron Lett. 1965, 2779;
d) P.G.Gassmann und D.S.Patton, J. Am. Chem. Soc. 90, 7276 (1968);
e) R.W.Hoffmann und R.Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969);
f) R.K.Lustgarten, M.Brookhart und S.Winstein, J. Am. Chem. Soc. 94, 2347 (1972);
g) R.Bicker, M.Kempf und H.Kessler, Synthesis 1975, 427;
h) E.Büldt und W.Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1410.
- 19) K.-H.Lehr, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1976.
- 20) a) J.E.McMurry, M.P.Fleming, K.L.Kees und L.R.Krepiski, J. Org. Chem. 43, 3255 (1978);
b) D.Lenoir, Synthesis 1977, 553.
- 21) K.Rühlmann, J. Prakt. Chem. 8, 285 (1959).
- 22) a) D.H.R.Barton, E.H.Smith und B.J.Willis, Chem. Comm. 1970, 1226;
b) D.H.R.Barton und B.J.Willis, J.C.S. Perkin I 1972, 305.
- 23) J.Buter, S.Wassenaar und R.M.Kellogg, J. Org. Chem. 37, 4045 (1972).
- 24) a) G.Seitz und H.Hoffmann, Synthesis 1977, 201;
b) L.D.Pedersen und L.Weiler, Can. J. Chem. 55, 782 (1977).

- 25) D.J.Humphreys, C.E.Newall, G.H.Phillipps und G.A.Smith, J.C.S.Perkin I 1978, 45.
- 26) D.H.R.Barton, F.S.Guziec und I.Shahak, *ibid.* 1974, 1794.
- 27) W.G.Dauben und R.L.Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961).
- 28) P.B.Shevlin und A.P.Wolf, Tetrahedron Lett. 1970, 3987.
- 29) V.Blumenstock und W.Seiler, Mitarbeiterpraktikum, Universität Freiburg 1973.
- 30) T.A.Antkowiak, D.C.Sanders, G.B.Trimitsis, J.B.Press und H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 94, 5366 (1972).
- 31) H.Sauter, B.Gallenkamp und H.Prinzbach, Chem. Ber. 110, 1382 (1977).
- 32) J.B.Stothers in "Carbon-13-NMR-Spectroscopy", Organic Chemistry Vol. 24, Academic Press, New York, 1972.
- 33) N.P.Neureiter und F.G.Bordwell, J. Am. Chem. Soc. 81, 578 (1959).
- 34) L.A.Paquette und M.J.Broadhurst, J. Org. Chem. 38, 1893 (1973).
- 35) M.T.Reetz, R.W.Hoffmann, W.Schäfer und A.Schweig, Angew. Chem. 85, 45 (1973).
- 36) H.Fritz und C.D.Weiss, Tetrahedron Lett. 1974, 1659.
- 37) H.Tsuruta, T.Kumagai und T.Mukai, Chem. Lett. 1973, 933.
- 38) T.-A.Mitsudo, K.Kokuryo und Y.Takegami, Chem. Comm. 1976, 722.
- 39) Übersicht: W.Eberbach, Chem. Ber. 108, 1052 (1975).
- 40) Übersicht: W.Rutsch, A.Frey, M.Neuenschwander und P.Engel, Helv. Chim. Acta 62, 718 (1979).
- 41) A.Salzer und W.von Philipsborn, J. Organometal. Chem. 170, 63 (1979).
- 42) K.Weidmann, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung.
- 43) H.Bingmann, Dissertation, Universität Freiburg 1978.
- 44) G.Kaupp und H.Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1971).
- 45) J.Werp, Dissertation, Universität Freiburg 1978.
- 46) C.D.Smith, J. Am. Chem. Soc. 88, 4273 (1966).
- 47) N. Rieber, J.Alberts, J.A.Lipsky und D.M.Lemal, *ibid.* 91, 5668 (1969).
- 48) I.Tabushi, K.Yamamura und Z.Yoshida, *ibid.* 94, 787 (1972).

- 49) E.Haselbach und H.-D.Martin, *Helv. Chim. Acta* 57, 472 (1974).
- 50) B.E.Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 929 (1974).
- 51) J.Becher, N.HaueI und R.W.Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 312.
- 52) S.Morita, S.Fukushima und K.Kanematsu, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2151.
- 53) M.E.Landis und J.C.Mitchell, *J. Org. Chem.* 43, 2288 (1979).
- 54) G.Philipposian, Dissertation, Universität Lausanne 1971.
- 55) H.Prinzbach und M.Thyes, *Chem. Ber.* 104, 2489 (1971).
- 56) J.C.Davis,Jr. und T.V.Van Auken, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3900 (1965).
- 57) W.Eberbach, *Chem. Ber.* 107, 3287 (1974).
- 58) J.Sauer, H.Wiest und A.Mielert, *ibid.* 97, 3183 (1964).
- 59) H.Fritz und H.Sauter, *J. Magn. Resonance* 15, 177 (1974).
- 60) W.Eberbach, persönl. Mitteilung.
- 61) R.A.Sheldon und J.K.Kochi, *Org. React.* 19, 279 (1972), und dort zitierte Literatur.
- 62) E.N.Cain, R.Vukov und S.Masamune, *Chem. Commun.* 1969, 98.
- 63) a) P.Radlick, R.Klem, S.Spurlock, J.J.Sims, E.E.van Tamelen und T.Whitesides, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5117;
b) H.H.Westberg und H.J.Daube,Jr., *ibid.* 1968, 5123.
- 64) a) B.M.Trost und F.Chen, *ibid.* 1971, 2603.
b) W.G.Daube, G.T.Rivers, R.J.Twieg und W.T.Zimmerman, *J. Org. Chem.* 41, 887 (1976);
c) I.M.Tagakis und W.C.Agosta, *ibid.* 43, 1952 (1978);
d) G.L.Grunewald und D.P.Davis, *ibid.* 43, 3074 (1978).
- 65) R.A.Snow, C.R.Degenhardt und L.A.Paquette, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4447.
- 66) K.Weidmann und K.-H.Lehr, Mitarbeiterpraktikum, Universität Freiburg 1978.
- 67) E.J.Corey und J.Casanova,Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85, 165 (1963).
- 68) S.Hanessian, A.Bargiotti und M.La Rue, *Tetrahedron Lett.* 1978, 737, und dort zitierte Literatur.

- 69) H.D.Scharf, W.Küsters und J.Fleischhauer, Chem. Ber. 104, 3030 (1971).
- 70) H.A.Kinsky, Staatsarbeit, Universität Freiburg 1970.
- 71) J.Daub, U.Erhardt und V.Trautz, Chem. Ber. 109, 2197 (1976).
- 72) L.A.Paquette, M.J.Wyvratt, H.C.Berk und R.E.Moerck, J. Am. Chem. Soc. 100, 5845 (1978).
- 73) a) R.Askani, Chem. Ber. 98, 2551 (1965), und dort zitierte Literatur;
b) J.M.Cinnamon und K.Weiss, J. Org. Chem. 26, 2644 (1961).
- 74) P.S.Engel, R.A.Hayes, L.Keifer, S.Szilagyi und J.W.Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 100, 1876 (1978).
- 75) D.W.McNeill, M.E.Kent, E.Hedaya, P.F.D'Angelo und P.O.Schissel, *ibid.* 93, 3817 (1971).
- 76) W.Berning und S.Hünig, Angew. Chem. 89, 825 (1977).
- 77) B.M.Trost, P.H.Scudder, R.M.Cory, N.J.Turro, V.Ramamurthy und T.J.Katz, J. Org. Chem. 44, 1264 (1979).
- 78) N.J.Turro, W.R.Cherry, M.F.Mirbach und M.J.Mirbach, J. Am. Chem. Soc. 99, 7388 (1977).
- 79) H.D.Martin und D.Forster, Angew. Chem. 84, 65 (1972).
- 80) L.A.Paquette, R.E.Moerck, B.Harirchian und P.D.Magnus, J. Am. Chem. Soc. 100, 1597 (1978).
- 81) T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly und F.S.Guziec, Jr. J.C.S. Perkin I 1976, 2079.
- 82) a) H.W.Geluk, Synthesis 1970, 652;
b) P.D.Bartlett und M.S.Ho, J. Am. Chem. Soc. 96, 627 (1974).
- 83) R.M.Coates und K.Yano, *ibid.* 95, 2203 (1973).
- 84) N.S.Zefirov, L.I.Kasyan, L.Yu.Gnedenkov, A.S.Shashkov und E.G.Cherepanova, Tetrahedron Lett. 1979, 949.
- 85) K.Tori, K.Kitahonoki, Y.Takano, H.Tanida und T.Tsuji, *ibid.* 1964, 559.
- 86) J.Haywood-Farmer, B.T.Friedlander und L.M.Hammond, J. Org. Chem. 38, 3145 (1973).
- 87) a) R.W.Hoffmann und H.Kurz, Chem. Ber. 108, 119 (1975);
b) L.Knothe, J.Werp, H.Babsch und H.Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. 1977, 709;
c) K.Weidmann, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1979.

- 88) a) D.Zimmermann, J.Reisse, J.Coste, F.Plinat und H.Christol, Org. Magn. Res. 6, 492 (1974);
b) S.G.Davies und G.H.Whitham, J.C.S. Perkin II 1975, 861.
- 89) H.C.Brown, J.H.Kawakami und S.Ikegami, J. Am. Chem. Soc. 92, 6914 (1970).
- 90) S.Inagaki, H.Fujimoto und K.Fukui, ibid. 98, 4054 (1976).
- 91) P.E.Eaton und D.R.Patterson, ibid. 100, 2573 (1978).
- 92) K.Roth und D.Rewicki, Kontakte(merck) 1978 (2), 9, und dort zitierte Literatur.
- 93) a) A.F.Cockerhill, G.L.O.Davies, R.C.Harden und D.M.Rackham, Chem. Rev. 73, 553 (1973);
b) R.F.Sievers, "Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents", Academic Press, New York 1973.
- 94) R.Hoffmann, C.C.Levin und R.A.Moss, J. Am. Chem. Soc. 95, 629 (1973).
- 95) a) P.Senise und F.Levi, Analyt. Chimia Acta 30, 422 (1964);
b) W.E.Dauben und A.J.Kielbania, J. Am. Chem. Soc. 93, 7346 (1971).
- 96) a) E.Vogel, O.Roos und K.H.Disch, Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962);
b) D.Seebach, Chem. Ber. 97, 2953 (1964);
c) I.Lantos und D.Ginsburg, Tetrahedron 28, 2507 (1972);
d) R.L.Cobb und J.E.Mahan, J. Org. Chem. 42, 2597 (1977).
- 97) a) W.Eberbach und H.Prinzbach, Helv. Chim. Acta 50, 2490 (1967);
b) W.Eberbach und H.Prinzbach, Chimia 22, 502 (1968);
c) W.Eberbach und M.Perroud-Argüelles, Chem. Ber. 105, 3078 (1972).
- 98) a) F.Brogli, W.Eberbach, E.Haselbach, E.Heilbronner, V.Horner und D.M.Lemal, Helv. Chim. Acta 56, 1933 (1973);
b) E.Haselbach und W.Eberbach, ibid. 56, 1944 (1973).
- 99) a) H.-D.Martin und M.Hekmann, Angew. Chem. 88, 447 (1976);
b) H.-D.Martin, M.Hekmann, G.Rist, H.Sauter und D.Bellus, ibid. 89, 420 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 100) R.Wehrli, H.Schmid, D.Bellus und H.-J.Hansen, Helv. Chim. Acta 60, 1325 (1977), und dort zitierte Literatur.

- 101) M.S.Dewar, G.P.Ford, M.L.McKee, H.S.Rzepa und L.E.Wade, J. Am. Chem. Soc. 99, 5069 (1977).
- 102) D.Kaufmann und A.de Meijere, Tetrahedron Lett. 1979, 787.
- 103) Übersicht: L.A.Paquette, MTP Int. Rev. Sci.: Org. Chem., Ser. 1, Vol. 6, S. 128ff, 1973.
- 104) C.R.Watson, Jr., R.M.Pagni, J.R.Dodd und J.E.Bloor, J. Am. Chem. Soc. 98, 2551 (1976).
- 105) L.A.Paquette und G.Zon, ibid. 96, 224 (1974).
- 106) J.B.Birks in "Organic Molekular Photophysics", Vol. 2, S. 545ff, ed. by J.B.Birks, J.Wiley&Sons, London 1975.
- 107) a) M.Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959);
b) M.Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963).
- 108) G.C.Levy und G.L.Nelson, "Carbon-13 NMR for Organic Chemists", S. 119, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 109) H.Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 366f., G.Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 110) H.Prinzbach, K.-H.Lehr, H.Babsch und H.Fritz, Tetrahedron Lett. 1977, 4199.
- 111) a) A.H.A.Tinnemans und D.C.Neckers, J. Am. Chem. Soc. 99, 6459 (1977);
b) A.H.A.Tinnemans und D.C.Neckers, Tetrahedron Lett. 1978, 1713.
- 112) B.Sket und M.Zupan, J. Am. Chem. Soc. 99, 3504 (1977).
- 113) T.Kubota und H.Sakurai, J. Org. Chem. 38, 1762 (1973).
- 114) G.R.Lenz, ibid. 44, 1382 (1979).
- 115) M.S.Baird und C.B.Reese, Tetrahedron Lett. 1976, 2895.
- 116) vergleiche: A.Beck, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1979.
- 117) a) G.Ohloff und G.Uhde, Helv. Chim. Acta 53, 531 (1970);
b) L.L.Barber, O.L.Chapman und J.D.Lassila, J. Am. Chem. Soc. 91, 3664 (1969).
- 118) a) J.J.Gajewski und C.J.Cavender, Tetrahedron Lett. 1971, 1057;
b) R.Kaiser und K.Hafner, Angew. Chem. 85, 361 (1973);
c) A.de Meijere und L.-U.Meyer, ibid. 85, 908 (1973);
d) M.F.Semmelhack, H.N.Weller und J.Chardy, J. Org. Chem. 43, 3791 (1978).

- 119) a) R.Breslow, W.Washburn und R.C.Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 91, 196 (1969);
b) N.L.Bauld, C.E.Dahl und Y.S.Rim *ibid.* 91, 2787 (1969).
- 120) K.Hafner, R.Dönges, E.Goedecke und R.Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973).
- 121) R.D.Miller, D.Kaufmann und J.J.Mayerle, J. Am. Chem. Soc. 99, 8511 (1977).
- 122) H.J.Herr, Dissertation, Universität Freiburg 1972.
- 123) K.Hafner und H.U.Süss, Angew. Chem. 85, 626 (1973).
- 124) a) T.Inoue, T.Kaneda und S.Misumi, Tetrahedron Lett. 1974, 2969;
b) T.Hayashi, N.Mataga, T.Inoue, T.Kaneda, M.Irie und S.Misumi, J. Am. Chem. Soc. 99, 523 (1977).
- 125) M.Regitz, "Diazoalkane", G.Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 126) H.Meier in (133), dort S. 222ff
- 127) E.Osawa, K.Aigami und Y.Inamoto, J. Org. Chem. 42, 2621 (1977).
- 128) Übersicht: G.M.J.Schmidt, Pure Appl. Chem. 27, 647 (1971).
- 129) Vergleiche: P.Cernuschi, C.De Micheli und R.Gandolfi, Tetrahedron Lett. 1977, 3667.
- 130) G.Kaupp, Angew. Chem. 90, 161 (1978).
- 131) G.Kaupp und M.Stark, Chem. Ber. 111, 3608 (1978)
- 132) a) S.S.Hixson, P.S.Mariano und H.E.Zimmermann, Chem. Rev. 73, 531 (1973)
b) H.E.Zimmermann, M.G.Steinmetz und Ö.L.Kreil, J. Am. Chem. Soc. 100, 4146 (1978).
- 133) Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Thieme Stuttgart 1975/76, Bd. IV/5a,b.
- 134) D.Döpp und H.E.Zimmermann in (133), dort S. 413ff.
- 135) a) L.Salem, Science 191, 822 (1976), und dort zitierte Literatur;
b) L.Salem, Acc. Chem. Research 12, 87 (1979);
c) V. Bonacic-Koutecky, P.Bruckmann, P.Hilberty, J.Koutecky, C.Leforestier und L.Salem, Angew. Chem. 87, 599 (1975).

- 136) N.J.Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin-Cummings, Menlo Park, Calif. 1978, und dort zitierte Literatur.
- 137) J.Michl, Photochem. Photobiol. 25, 141 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 138) a) W.G.Dauben, L.Salem und N.J.Turro, Acc. Chem. Res. 8, 41 (1975);
b) W.G.Dauben, M.S.Kellog, J.I.Seeman, N.D.Wietmeyer und P.H.Wendschuh, Pure Appl. Chem. 33, 197 (1973);
c) W.G.Dauben und J.S.Ritscher, J. Am. Chem. Soc. 92, 2925 (1970).
- 139) H.Prinzbach, H.Babsch und H.Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, 2129.
- 140) a) G.A.Olah, J.S.Staral, R.J.Spear und G.Liang, J. Am. Chem. Soc. 97, 5489 (1975);
b) E.J.Corey und W.H.Pirkle, Tetrahedron Lett. 1967, 5255.
- 141) R.Srinivasan und K.H.Carlough, J. Am. Chem. Soc. 89, 4932 (1967), und dort zitierte Literatur.
- 142) a) Übersicht: (57), dort Literaturzitate 7) und 8);
b) A.Padwa, J.Masaracchia und V.Mark, Tetrahedron Lett. 1971, 3161;
c) M.Pasternak und B.Fuchs, Helv. Chim. Acta 55, 2643 (1972);
d) T.W.Gibson und W.F.Erman, J. Org. Chem. 37, 1148 (1972);
e) M.A.Golub, Pure Appl. Chem. 30, 105 (1972);
f) J.C.Dalton und S.J.Tremont, J. Am. Chem. Soc. 97, 6916 (1975);
g) R.Weiss und H.Kölbl, ibid. 97, 3224 (1975);
h) H.Gotthardt und G.S.Hammond, Chem. Ber. 109, 3767 (1976);
i) A.Padwa, Acc. Chem. Res. 12, 310 (1979).
- 143) Übersicht: a) H.J.C.Jacobs und E.Havinga, Advan. Photochem. 11, 305 (1979);
b) P.Courtot, R.Rumin und J.-Y.Salaun, Pure Appl. Chem. 49, 317 (1977).

- 144) G.A.Olah, G.Asensio, H.Mayr und P.v.R.Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 100, 4347 (1978).
- 145) V.Bonacic-Koutecky, *ibid.* 100, 396 (1978).
- 146) a) H.Prinzbach und J.Rivier, *Helv. Chim. Acta* 53, 2201 (1970);
b) H.Prinzbach, J.Rivier und G.Englert, *ibid.* 53, 2219 (1970).
- 147) H.Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 122f, Thieme, Stuttgart 1973.
- 148) E.Winterfeldt und G.Giesler, *Chem. Ber.* 101, 4022 (1968).
- 149) H.Tanida, T.Irie und K.Tori, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45, 1999 (1972).
- 150) a) M.N.Paddon-Row und R.N.Warrener, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3797;
b) R.N.Warrener, R.A.Russell und G.J.Collin, *ibid.* 1978, 4447.
- 151) a) R.Keese und E.-P.Krebs, *Angew. Chem.* 83, 254 (1971);
b) W.Burns und M.A.McKervey, *J.C.S. Chem. Commun.* 1974, 858;
c) D.Lenoir, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4049;
d) J.E.Gano und L.Eizenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 972 (1973);
e) B.L.Adams und P.Kovacic, *ibid.* 95, 8206 (1973);
f) M.Farcasiu, D.Farcasiu, R.T.Conlin, M.Jones und P.v.R.Schleyer, *ibid.* 95, 8207 (1973).
- 152) a) H.Söll in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1b, S. 1079, Thieme, Stuttgart 1972;
b) J.D.Roberts und C.M.Sharts, *Org. React.* 12, 1 (1962);
c) J.Meinwald und J.A.Kapecki, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6236 (1972);
d) S.F.Nelson und J.P.Gillespie, *ibid.* 94, 6237, 6238 (1972);
e) R.H.Mitchell und F.Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2872;
f) K.J.Shea und S.Wise, *ibid.* 1978, 2283;
g) P.D.Bartlett, *Science* 159, 833 (1968);

- 152) h) R.Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977);
i) A.Padwa und W.F.Rieker, J. Org. Chem. 44, 3273 (1979).
- 153) W.E.v.Doering und W.R.Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962).
- 154) M.J.S.Dewar und L.E.Wade, Jr., J. Am. Chem. Soc. 99, 4417 (1977).
- 155) J.J.Gajewski und N.D.Conrad, ibid. 101, 6693 (1979), und dort zitierte Literatur.
- 156) A.Kömornicki und J.W.McIver, Jr., ibid. 98, 4553 (1976).
- 157) A.C.Cope und E.M.Hardy, ibid. 62, 441 (1940).
- 158) a) S.Kagabu, Dissertation, S. 34, Universität Freiburg 1975;
b) J.Markert, Dissertation, S. 29, Universität Freiburg 1974;
c) D.Holtz, "A Critical Evaluation of the Concept of Fluorine Hyperconjugation", in: Prog. Phys. Org. Chem. 8, 1 (1971);
d) F.A.Cotton und G.Wilkinson, "Anorganische Chemie", 3.Aufl., S. 496, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 159) a) W.R.Roth und G.Erker; Angew. Chem. 85, 510 (1973);
b) W.R.Roth, M.Heiler und G.Erker; ibid. 85, 511 (1973);
c) W.Grimme und H.-J.Rother, ibid. 85, 512 (1973).
- 160) R.Gompper und W.-R.Ulrich, ibid. 88, 298,300 (1976).
- 161) M.Christl, U.Heinemann und W.Kristof, J. Am. Chem. Soc. 97, 2299 (1975), und dort zitierte Literatur.
- 162) H.Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 116, Thieme, Stuttgart 1973.
- 163) N.L.Allinger und M.A.Miller, J. Am. Chem. Soc. 86, 2811 (1964).
- 164) H.-G.Schmidt, Dissertation, S. 42, Universität Freiburg 1975.
- 165) J.B.Stothers, "Carbon-13 NMR-Spektroskopie", Organic Chemistry, Vol. 24, ed. A.T.Blomquist und H.Wassermann, Academic Press, New York 1972.

- 166) J.L.Marshall, D.E.Miiller, S.A.Conn, R.Seiwell und A.M. Ihrig, Acc. Chem. Res. 7, 333 (1974).
- 167) T.Spoormaker und M.J.A.de Bie, Rec. Trav. Chim. 97, 85, 135 (1979).
- 168) M.Demuth, U.Burger, H.W.Mueller und K.Schaffner, J. Am. Chem. Soc. 101, 6764 (1979).
- 169) E.J.York, W.Dittmar, J.R.Stevenson und R.G.Bergman, ibid. 95, 5680 (1972).
- 170) W.M.Jones und U.H.Brinker in "Pericyclic Reactions", S. 110, ed. by A.P.Marchand und R.E.Lehr, Academic Press, New York 1977.
- 171) W.Oppolzer und V.Snieckus, Angew. Chem. 90, 506 (1978).
- 172) R.Griegee und R.Askani, ibid. 80, 531 (1968)
- 173) a) M.Hara, Y.Odaira und S.Tsutsumi, Tetrahedron 22, 95 (1966);
b) R.L.Cargill und M.R.Willcott,III, J. Org. Chem. 31, 3938 (1966).
- 174) J.J.Levison und S.D.Robinson, J. Chem. Soc. (A) 1970, 2947
- 175) S.P.Sadtler, Infrared Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia.
- 176) O.Diels, Chem. Ber. 75, 1452 (1942).
- 177) R.K.Solly und E.N.Cain, Aust. J. Chem. 28, 2079 (1975), und dort zitierte Literatur.
- 178) M.Sakai, Tetrahedron Lett. 1973, 2297, und dort zitierte Literatur.
- 179) a) T.J.Katz und N.Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973);
b) P.E.Eaton und T.W.Cole, ibid. 86, 962, 3157 (1964).
- 180) a) G.Berti, in Topics in Stereochemistry, Vol. 7, S. 93, ed. by N.L.Allinger und E.L.Eliel, John Wiley&Sons, New York 1973.
b) G.Dittus in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 385, Thieme, Stuttgart 1965.

- 181) Übersicht: J.F.Liebmann und A.Greenberg, Chem. Rev. 76, 311 (1976).
- 182) D.Bellus und G.Rist, Helv. Chim. Acta 57, 194 (1974).
- 183) R.Srinivasan, Int. J. Chem. Kinet. 1, 133 (1969).
- 184) M.J.Goldstein und M.S.Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94, 5119 (1972).
- 185) M.Hekmann, Dissertation, Universität Würzburg, 1978.
- 186) K.B.Becker, M.Geisel, C.A.Grob und F.Kuhnen, Synthesis 1973, 493, und dort zitierte Literatur.
- 187) H.-G.Fritz, H.-M.Hutmacher, H.Musso, G.Ahlgren, B.Akermark und R.Karlsson, Chem. Ber. 109, 3781 (1976).
- 188) L.A.Paquette, D.E.Kuhla, J.H.Barret und R.J.Haluska, J. Org. Chem. 34, 2866 (1969).
- 189) R.E.Ireland, D.C.Muchmore und U.Hengartner, J. Am. Chem. Soc. 94, 5098 (1972).
- 190) a) W.G.Dauben und J.L.Chitwood, J. Org. Chem. 34, 726 (1969);
b) I.Lantos und D.Ginsburg, Tetrahedron 28, 2507 (1972);
c) H.D.Martin und M.Hekmann, Chem. Ber. 111, 3004 (1978).
- 191) R.K.Crossland und K.L.Servis, J. Org. Chem. 35, 3195 (1970).
- 192) F.Pretsch, T.Clerc, J.Seibl und W.Simon, "Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin 1976.
- 193) a) H.C.Brown, P.M.Weissmann und N.M.Yoon, J. Am. Chem. Soc. 88, 1458 (1966);
b) S.P.Acharya und H.C.Brown, J. Org. Chem. 35, 196 (1970).
- 194) S.Krishnamurthy und H.C.Brown, ibid. 41, 3064 (1976).
- 195) R.W.Holder und M.G.Matturro, ibid. 42, 2166 (1977).
- 196) R.O.Hutchins und Mitarbeiter, ibid. 43, 2259 (1978), und dort zitierte Literatur.
- 197) G.Maier, "Valenzisomerisierungen", Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 198) C.Battistini, P.Crotti, D.Damiani und F.Macchia, J. Org. Chem. 44, 1643 (1979), und dort zitierte Literatur.

- 199) A.S.Y.Chau und W.P.Cochrane, Chem. & Ind. 1970, 1568, und dort zitierte Literatur.
- 200) W.L.F.Armaregò, "Stereochemistry of Heterocyclic Compounds", Part II, S. 23, J.Wiley&Sons, New York 1977.
- 201) J.C.Davis, Jr., und T.V.Van Auken, J. Am. Chem. Soc. 87, 3900 (1965).
- 202) J.Hine, J. Org. Chem. 31, 1236 (1966).
- 203) H.Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 92, Thieme, Stuttgart 1973.
- 204) a) F.Sondheimer, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 297, 173 (1967);
b) K.Stöckel, F.Sondheimer, T.A.Clarke, M.Guss und R. Mason, J. Am. Chem. Soc. 93, 2571 (1971).

Lebenslauf

28. März 1950	Karl-Heinz Lehr, geboren als Sohn des Kaufmanns Karl Lehr und seiner Ehefrau Margrit, geb. Gisy in Todtnau i. Schwarzwald.
1956 - 1961	Besuch der Volksschule in Todtnau
1961 - 1969	Besuch des Humanistischen Gymnasiums im Kolleg St. Blasien
Juli 1969 - Dezember 1970	Grundwehrdienst bei der Bundeswehr
April 1971	Beginn des Studiums der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg im Breisgau
April 1973	Diplomchemiker-Vorprüfung
November 1975 - Juni 1976	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Prinzbach
1. Juli 1976	Diplomchemiker-Hauptprüfung
August 1976 - Januar 1980	Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. H. Prinzbach. Während dieser Zeit war ich als wiss. Hilfskraft, ab Nov. 1978 als wiss. Angestellter am Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg tätig.

